

**KADMIYUM VE KURŞUNUN KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ,  
ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE TERMODİNAMIĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**Abdullah ULAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

**HAZİRAN 2013  
ANKARA**

Abdullah ULAŞ tarafından hazırlanan “KADMİYUM VE KURŞUNUN KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ, ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

.....

(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

.....

(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

.....

(Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi)

Tez Savunma Tarihi: 17/06/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tez içindeki bütün bilgilerin akademik kurallar ve etik davranış 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.

Abdullah ULAŞ

**KADMİYUM VE KURŞUNUN KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ,  
ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Abdullah ULAŞ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2013**

**ÖZET**

Bu çalışmada, Amberlyst 15 reçinesi doldurulmuş kolonlar kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. pH, geri alma çözelti cinsi ve derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi gibi faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda (pH 4, akış hızı 1 mL/min) geri alma çözeltisi olarak 5 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen geri kazanma verimi Cd(II) için  $\%(104 \pm 1)$  ve Pb(II)  $\%(102 \pm 2)$ 'dir. Yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırmak için Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Na, K, Ca ve Mg gibi bazı elementlerin geri kazanma verimine etkisi de incelendi. Önerilen yöntem gerçek su örneklerine uygulanarak Cd(II) ve Pb(II) % 5,0'dan daha küçük bağıl hata ile tayin edilmiştir. Analitik gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) Cd(II) için sırasıyla 0,23 µg/L ve 0,75 µg/L'dir. Bu parametreler Pb(II) içinde sırasıyla 0,13 µg/L ve 0,42 µg/L'dir. Ayrıca Amberlyst 15'in Cd(II) ve Pb(II)'yi tutma kapasitesi kesikli yöntem uygulanarak 298 K'de sırasıyla 152 mg/g ve 154 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği çalışılarak da tepkime derecesi her iki iyon için de yalancı ikinci derece olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri belirlenmiş ve adsorpsiyon tepkimesinin her iki iyon için de ekzotermik olduğu gösterilmiştir.

**Bilim Kodu** : 201.1.004  
**Anahtar Kelimeler** : Kadmiyum, kurşun, zenginleştirme, iyon değişimi, FAAS  
**Sayfa Adedi** : 98  
**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

**DEVELOPMENT OF METHOD FOR THE PRECONCENTRATION OF  
CADMIUM AND LEAD BY SOLID PHASE EXTRACTION,  
INVESTIGATION OF ADSORPTION KINETICS AND  
THERMODYNAMICS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Abdullah ULAŞ**

**GAZİ UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE**

**June 2013**

**ABSTRACT**

In this study, the method is developed for the preconcentration of Cd(II) and Pb(II) ions by using columns containing Amberlyst 15 copolymer and determined by atomic absorption spectrometry. The effect of the factors such as pH, the type and concentration of elution solution, the flow rate and the volume of the sample solution on the preconcentration efficiency has been investigated. At optimum conditions (pH: 4 and flow rate: 1 mL/min) determined experimentally, the recovery of Cd(II) and Pb(II) were found as to be  $(104 \pm 1)\%$  and  $(102 \pm 2)\%$  respectively, by using 5 mL elution solution of 2 mol/L HNO<sub>3</sub>. In order to investigate the applicability of the method to real samples, the effect of some elements such as Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Na, K, Ca and Mg on the recovery has been investigated. The proposed method has been applied to the real water samples and Cd(II) and Pb(II) were determined with the relative errors  $< 5,0 \%$ . The analytical limit of detection (LOD) and analytical limit of quantification (LOQ) for Cd(II) and Pb(II) have also been determined as to be 0,23 µg/L and 0,75 µg/L for Cd(II), 0,13 µg/L and 0,42 µg/L for Pb(II) respectively. Moreover, the adsorption capacity of Amberlyst 15 for Cd(II) and Pb(II) ions were determined by using batch method and found as 152 mg/g and

**154 mg/g at 298 K respectively. The adsorption kinetics was studied and kinetic order was found as pseudo second order for two ions. After thermodynamic studies,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  values have also been determined and the adsorption reaction is shown to be exothermic for Cd(II) and Pb(II).**

**Science Code : 201.1.004**

**Key Words : Cadmium, lead, preconcentration, ion-exchange, FAAS**

**Page Number : 98**

**Adviser : Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ**

## TEŐEKKÖR

Bu alıőmada beni ynlendiren, alıőmalarım sresince her türlü katkıyı sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ'ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

DeneySEL çalışmalarda yardımcı olan Dr. ÖzcAn YALÇINKAYA'ya MAT Dairesi laboratuvar imkanlarından yararlanmamı ve her türlü kolaylığı sağlayan MAT Dairesi Baőkanı Ahmet ACAR'a ve beni her zaman destekleyen eőime teőekkürü borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ .....	9
2.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi .....	10
2.1.1. Sıvı sıvı özütleme yöntemi .....	12
2.1.2. Birlikte çöktürme yöntemi .....	13
2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme yöntemi .....	14
2.1.4. Elektrolitik biriktirme yöntemi .....	15
2.1.5. Bulutlanma noktası özütleme yöntemi.....	15
2.1.6. Katı faz özütleme (adsorpsiyon) yöntemi .....	15
2.1.7. İyon değişimi yöntemi.....	17
2.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	21
2.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	24
2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	27
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi.....	29
2.5.1. Temel kurallar .....	29

**Sayfa**

2.5.1. Temel kurallar .....	29
2.5.2. Atomik absorpsiyon spektrometreleri .....	31
2.5.3. Işın kaynakları .....	33
2.5.4. Atomlaştırıcılar .....	35
2.5.5. Monokromatör.....	42
2.5.6. Dedektör .....	43
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	43
2.6.1. Fiziksel girişimler .....	44
2.6.2. Kimyasal girişimler.....	44
2.6.3. İyonlaşma girişimi.....	45
2.6.4. Spektral girişimler .....	46
2.6.5. Zemin girişimi.....	46
2.7. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin.....	47
2.7.1. Kalibrasyon yöntemi .....	47
2.7.2. Standart ekleme yöntemi.....	48
2.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	49
2.8.1. Duyarlık .....	49
2.8.2. Doğruluk .....	49
2.8.3. Kesinlik .....	50
2.8.4. Gözlenebilme sınırı .....	50
2.8.5. Tayin sınırı .....	51
3. DENEL KISIM .....	50
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	50

**Sayfa**

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	52
3.1.2. pH metre.....	52
3.1.3. Cam kolonlar.....	52
3.1.4. Çalkalamalı su banyosu.....	53
3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları .....	53
3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	54
3.2.2. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L .....	54
3.2.3. Standart Cd(II) çözeltisi, 100 mg/L .....	54
3.2.4. Standart Pb(II) çözeltisi, 100 mg/L.....	54
3.2.5. Potasyum stok çözeltisi, 2000 mg/L .....	54
3.2.6. Sodyum stok çözeltisi, 2000 mg/L.....	54
3.2.7. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L .....	54
3.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L .....	55
3.2.9. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	55
3.2.10. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L .....	55
3.2.11. Krom stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	55
3.2.12. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	55
3.2.13. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L .....	55
3.2.14. Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,1 mol/L .....	56
3.2.15. Nitrik asit çözeltileri; 0,1 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L ve 2,0 mol/L.....	56
3.2.16. Hidroklorik asit çözeltileri; 0,1 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L ve 2,0 mol/L.....	56
3.2.17. Kalibrasyon çözeltileri .....	56

**Sayfa**

3.2.18. Sentetik örnek çözeltileri.....	56
3.2.19. Örnek çözeltileri.....	56
3.2.20. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneği .....	57
3.2.21. Amberlyst 15 (stiren divinilbenzen kopolimeri) .....	57
3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi .....	58
3.4. Deneyler ve Sonuçlar .....	58
3.4.1. Geri alma çözeltisi ve pH'nın geri kazanma verimine etkisi .....	60
3.4.2. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	62
3.4.3. Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisi .....	63
3.4.4. Yabancı iyonların geri kazanma verimine etkisi (girişim etkisi).....	64
3.4.5. Analitik değişkenler .....	65
3.4.7. Adsorpsiyon çalışmaları.....	68
3.4.7. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi .....	82
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	86
KAYNAKLAR .....	93
ÖZGEÇMİŞ .....	98

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri .....	35
Çizelge 3.1. Kadmiyum ve kurşun için Aletsel parametreler .....	52
Çizelge 3.2. Amberlyst 15 reçinesinin bazı özellikleri .....	57
Çizelge 3.3. Cd ve Pb için farklı pH'lardaki geri kazanma verimi. ....	61
Çizelge 3.4. Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine, geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin etkisi (pH 4).....	61
Çizelge 3.5. Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine farklı elementlerin girişim etkisi.....	65
Çizelge 3.6. Cd(II) ve Pb(II)'nin Amberlyst IRA 900 reçinesi ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.....	66
Çizelge 3.7. Optimum şartlarda geri kazanma veriminin kesinliği .....	67
Çizelge 3.8. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneğinde Cd(II) ve Pb(II) tayini (su hacmi: 50 mL).....	67
Çizelge 3.9. Su örneklerinde Cd(II) ve Pb(II) tayini (su hacmi: 50 mL).....	68
Çizelge 3.10. Cd(II) için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler .....	74
Çizelge 3.11. Pb(II) için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler .....	74
Çizelge 3.12. Cd(II) için Lagergren parametreleri.....	80
Çizelge 3.13. Pb(II) için Lagergren parametreleri .....	80
Çizelge 3.14. Cd(II)'nin Amberlyst 15 reçinesinde adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik sabitler .....	85
Çizelge 3.15. Pb(II)'nin Amberlyst 15 reçinesinde adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik sabitler .....	85

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünümü .....	33
Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik görünümü .....	35
Şekil 2.3. Ön karıştırmasız alev başlığının şematik görünümü.....	36
Şekil 2.4. Ön karıştırmalı alev başlığının şematik görünümü.....	37
Şekil 2.5. MX çözeltilisinin alevde atomlaşması ve uyarılması.....	38
Şekil 2.6. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünümü.....	40
Şekil 2.7. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin ( $C_x$ ) bulunması için bir grafik örneği.....	49
Şekil 3.1. Deney kolonunun şematik görünümü .....	53
Şekil 3.2. pH'nın Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi .....	62
Şekil 3.3. Akış hızının Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi .....	63
Şekil 3.4. Örnek çözeltilisi hacminin Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi .....	64
Şekil 3.5. Değişik sıcaklıklarda Cd(II) için adsorpsiyon profilleri .....	69
Şekil 3.6. Değişik sıcaklıklarda Pb(II) için adsorpsiyon profilleri.....	70
Şekil 3.7. 298 K'de Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi .....	70
Şekil 3.8. 298 K'de Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi .....	71
Şekil 3.9. 298 K'de Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi .....	71
Şekil 3.10. 298 K'de Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi .....	72
Şekil 3.11. 298 K'de Cd(II) iyonları için doğrusallaştırılmış D-R izotermi .....	75
Şekil 3.12. 298 K'de Pb(II) iyonları için doğrusallaştırılmış D-R izotermi.....	75

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.13. 298 K’de Cd(II) iyonları için $\log(q_{eq}-q_t)$ ’nin zamanla değişimi .....	76
Şekil 3.14. 298 K’de Cd(II) iyonları için $t/q_t$ ’nin zamanla değişimi.....	77
Şekil 3.15. 298 K’de Cd(II) iyonları için $1/(q_{eq}-q_t)$ ’nin zamanla değişimi .....	77
Şekil 3.16. 298 K’de Pb(II) iyonları için $\log(q_{eq}-q_t)$ ’nin zamanla değişimi.....	78
Şekil 3.17. 298 K’de Pb(II) iyonları için $t/q_t$ ’nin zamanla değişimi .....	78
Şekil 3.18. 298 K’de Pd(II) iyonları için $1/(q_{eq}-q_t)$ ’nin zamanla değişimi.....	79
Şekil 3.19. Cd(II) için $\ln k$ ’nin $1/T$ ile değişimi.....	81
Şekil 3.20. Pb(II) için $\ln k$ ’nin $1/T$ ile değişimi .....	82
Şekil 3.21. Cd(II) için $C_{ad}/C_{eq}$ nun $C_{eq}$ ile değişimi .....	83
Şekil 3.22. Pb(II) için $C_{ad}/C_{eq}$ nun $C_{eq}$ ile değişimi .....	83
Şekil 3.23. Cd(II) iyonları için $\ln K_C^0$ in $1/T$ ile değişimi .....	84
Şekil 3.24. Pb(II) iyonları için $\ln K_C^0$ in $1/T$ ile değişimi .....	85

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

**b**

Langmiur sabiti

**N**

Ölçüm sayısı

### Kısaltmalar

### Açıklama

**AAS**

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

**FAAS**

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

**ETAAS**

Elektrotermal Atomik Absorpsiyon  
Spektroskopisi

**ICP-OES**

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon  
Spektroskopisi

**ICP-MS**

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi

**BET**

Brunauer, Emmett ve Teller izotermi

**LOD**

Gözlenebilme sınırı

**LOQ**

Tayin sınırı

**s**

Standart sapma



## 1. GİRİŞ

Alman kimyacı Friedrich Stromeyer tarafından 1817 yılında çinko karbonatın renginin giderilmesi çalışmaları sırasında safsızlık olarak keşfedilen ve yeryüzünde nadir olarak bulunan kadmiyum 2B grubu elementlerinden olup, atom numarası 48 ve bağıl atom kütlesi de 112,40'dır. Kadmiyum çoğunlukla küçük miktarlarda çinko sülfür (sfalerit) filizlerinde bulunduğu için ismi, eskiden çinko cevheri için söylenen kadmia kelimesinden türetilmiştir. En önemli filizi CdS (grinokin) dür. Genellikle çinko, bakır ve kurşun filizlerinin işlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilen kadmiyum yumuşak, mavi beyaz renkte bir metal olup pek çok özelliği çinkoya benzemektedir. Kadmiyum, özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı direnci nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamalarının kullanımı elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayinde çok yaygındır. Kadmiyumun önemli diğer bir kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Normal Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, yüksek kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş kullanım alanı bulmuştur. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve floresan lamba üretiminde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve sürtünme katsayısı düşük alaşımların üretiminde metal yorgunluğunu önlemek için kullanılmaktadır.

Atom kütlesi 207,21 g/mol ve atom numarası 82 olan kurşun ise en eski çağlardan beri bilinen bir elementtir. Doğada ender olarak serbest halde bulunan kurşunun önemli mineralleri PbS (galen), PbSO<sub>4</sub> (anglezit), PbCO<sub>3</sub> (serüzit) ve Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (minyum) dir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahip olan kurşun çok yumuşak, kolayca dövülebilir, tel çekilebilir ve şekillendirilebilir bir elementtir. Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatıdır. Gri bir oksit tabakası ile kaplanarak korozyona karşı dayanıklılık göstermesi nedeniyle yer altı haberleşme kablolarının izolasyonunda kullanılması da diğer önemli bir kullanım alanıdır. Ayrıca kurşun, korozyonu önleyici oksit boyaların üretiminde, tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı bileşikler olarak, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle

x-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanı bulmuştur.

Kadmiyum ve kurşun geniş kullanım alanına sahip olmalarına karşın sanayinin gelişmesine bağlı olarak, en tehlikeli ağır metal kirleticilerindendir ve canlı organizmalar için toksiktir. Kadmiyum ve kurşun Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2011 listesinde sırasıyla 7. ve 2. sırada bulunmaktadır [1]. Ayrıca, Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün içme suyu yönergesinde izin verilen en yüksek toplam Cd içeriği  $3\mu\text{gL}^{-1}$  ve Pb içeriği de  $10\mu\text{g L}^{-1}$  dir [2].

Çoğunlukla fosfat kayalarında bulunan kadmiyum, fosforlu gübre üretimi sonucu gübrede yer almakta ve tarımda yüksek miktarda gübre kullanılması sonucunda da toprak, su ve bitki döngüsünde insan vücuduna girebilmektedir. Sanayileşme sonucunda da kadmiyum sanayi atığı olarak sulara ve havaya karışmaktadır. Kadmiyum böbrekler ve karaciğerde birikerek yüksek tansiyon, akciğer ve prostat kanseri, kemik erimesi ve kansızlık gibi önemli rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Atmosfer ve çevrede küçük tanecikler halinde bulunan kurşun, solunum ve ağız yoluyla insan vücuduna girerek birikmekte ve insan sağlığı için tehlike yaratmaktadır. Kurşunun neden olduğu sağlık sorunlarından bazıları kansızlık, sinir ve bağışıklık sisteminin çökmesi, böbreklerde fonksiyon bozukluğu ve beyin hasarıdır. En sık rastlanılan hastalıklardan birisi olan kurşun zehirlenmesi de kurşun birikimi sonucunda ortaya çıkar.

Yukarıda bahsedilen nedenlerle çevresel örneklerde, içme ve atık sularda bulunan kadmiyum ve kurşunun çok düşük miktarda bile canlı organizma üzerinde toksik etki yapması bu elementlerin tayinini ve sürekli olarak izlenmesini önemli kılmıştır.

Kadmiyum ve kurşunun doğru ve kesin olarak doğrudan tayini grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) [3-7], indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) [8], indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) [9] gibi çok pahalı analitik tekniklerle bile zordur. Bunun

başlıca nedeni element derişiminin bu tekniklerin tayin sınırının altında olması, örnek bileşiminin tayin yöntemine uygun olmaması ve ortamda bulunan ana ve yan bileşenlerin bozucu etkisidir. Bozucu etkilerin giderilmesi ve daha doğru bir tayin yapabilmek için tayin öncesi işlemler ve alet tekniklerinin gelişimi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır. Alet tekniklerinin gelişiminin ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektirmesine karşın, tayin öncesi yapılan ön işlemler daha basit ve düşük maliyet gerektirir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser bileşenlerin deriştirilmesi ve aynı zamanda uygun ortama alınması gibi işlemleri kapsar. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine “zenginleştirme” denir. Ayırma ve/veya zenginleştirmenin temel amacı, düşük derişimdeki eser elementleri karmaşık örnek ortamlarından ayırmak, bilinen bir ortama almak ve bu arada da deriştirerek tayin yöntemi için girişimlerin olmadığı bir ortamda duyarlı tayin yapabilmektir. Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı özütlemesi, birlikte çöktürme, elektrolitik biriktirme, uçurma ile zenginleştirme, flotasyonla zenginleştirme, bulutlanma noktası özütlemesi, katı faz özütlemesi (SPE) ve elektro analitik yöntemler kullanılmaktadır. Örneğin, sıvı-sıvı özütlemesi [10, 11], bulutlanma noktası özütlemesi [12-17], birlikte çöktürme [18, 19], katı faz özütlemesi [20-28 ], iyon değişimi [29, 30] yöntemleri kullanılarak eser düzeydeki kadmiyum ve kurşun tayin edilmiştir. Çeşitli ayırma ve/veya zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasından sonra kolayca ve en çok uygulanan tayin yöntemi ise alevli atomik absorpsiyon spektrometrisidir (FAAS) [11, 14-30]. Yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

B. Yang ve arkadaşları ise nano boyutta MnO<sub>2</sub> kaplı çok duvarlı nanotüp kullanarak eser miktardaki Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirmiştir. pH, akış hızı, eluent derişimi, örnek hacmi, bozucu etkiler gibi çeşitli değişkenlerin ayırma ve zenginleştirme işlemine etkisi incelenmiştir. Optimize edilen şartlarda (pH 6, akış hızı 2,5 mL min<sup>-1</sup> vb.) Cd(II) ve Pb(II) iyonları kolon dolgu maddesine tutturulmuş ve 1,5 mL 1,5 mol L<sup>-1</sup>lik nitrik asit çözeltisi ile geri alınarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. 5,0 mL su örneğinden özütlenen Cd(II) ve Pb(II) için gözlenebilir sınır sırasıyla 1,5 ng L<sup>-1</sup>

ve  $4,4 \text{ ng L}^{-1}$  dir. Bağıl standart sapma (RSD) ise Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla % 2,5 ve % 3,2 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem belgeli referans maddelere ve gerçek su örneklerine uygulanmıştır [3].

E.L. Silva ve P.S. Roldan kadmiyum ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini için akış injeksiyonlu (FI) misel oluşumuna dayalı bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirmiştir. 1-(2-tiyazolazo)-2-naftol (TAN) ile hidrofobik şelatlar oluşturulan Cd(II) ve Pb(II) iyonları pH'sı 8,4'e tamponlanmış bir çözelti içerisinde % 0,05 (m/v)'lik Triton X-114 ile oluşturulan misellere özütlenmiştir. Oluşturulan miselleri içeren çözelti faz ayırımının sağlanması amacıyla pamuk veya cam yünü sıkıştırılmış 4 adet mini kolon içeren akış sistemine sürekli enjekte edilmiştir. Kolonda tutulan miseller  $3 \text{ mol L}^{-1}$  HCl çözeltisi akışı ile kolondan elue edilerek Cd(II) ve Pb(II) FAAS ile tayin edilmiştir. Ayırma /zenginleştirme işlemine etki eden faktörler incelenmiştir. Zenginleştirilmiş iyonları içeren 15 mL'lik elusyon çözeltisi için zenginleştirme katsayısı kadmiyum ve kurşun için sırasıyla 20,3 ve 15,1 olarak bulunmuştur. Gözlenebilirlik sınırı ise kadmiyum ve kurşun için sırasıyla  $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$  dir.  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  kadmiyum ve  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  kurşun içeren yedi çözelti kullanılarak elde edilen bağıl standart sapma (RSD) değeri sırasıyla % 3,2 ve % 1,6 olarak hesaplanmıştır. Bozucu etkiler, girişim yapan iyonlar baryum ile maskelenerek en aza indirilmiştir. Yöntemin doğruluğu ise model su örneklerinde bulunan kadmiyum ve kurşun iyonlarının geri kazanım ölçümleri yapılarak gösterilmiştir. Elde edilen geri kazanım verimleri % 95,1 - % 107,3 arasında değişmektedir [12].

N. Burham, 2-aminoasetiltiyofenol (AATP) kullanarak modifiye ettiği poliüretan köpükleri farklı ortamlarda bulunan Cd(II) ve Pb(II)'nin ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanmış ve bu elementleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin etmiştir. Modifiye edilmiş köpük, sulu çözeltiler ve doğal örneklerde bulunan Cd(II) ve Pb(II)'nin katı faz özütlemesi için yeni ve etkin bir sorbent olmuştur. Eser düzeydeki analit iyonlarının ayrılabilmesi için gerekli deneysel şartlar kesikli (batch) yöntem uygulanarak, farklı deneysel değişkenlere göre optimize edilmiştir. Zenginleştirme katsayısı kadmiyum ve kurşun için sırasıyla

250 ve 167'dir. Bağıl standart sapma (RSD) ise optimum şartlarda 5 örnek için % 10'dan küçüktür. Yöntemin doğruluğu ise bir belgeli örnek olan BDH maddesi (katalog numarası 456422 W) kullanılarak gösterilmiştir. Ayrıca, kadmiyum ve kurşuna ilişkin özütleme izotermi oluşturulmuş ve adsorbanın kadmiyum ve kurşun için kapasitesi sırasıyla  $10,000 \mu\text{g g}^{-1}$  ve  $10,750 \mu\text{g g}^{-1}$  olarak bulunmuştur [19].

O.M. Kalfa ve arkadaşları bir yeni katı faz özütleyicisi olarak nano boyutta diboron trioksit/titanyum dioksit kompozit maddesini sentezlemişler ve çeşitli örneklerde eser miktarda bulunan kadmiyumun ayrılması ve/veya zenginleştirilmesi amacıyla kullanmışlardır. Sentezlenen maddenin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve x-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemleri kullanılarak yapılmış ve spesifik yüzey alanı  $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Örnek çözelti pH'sı, hacmi ve akış hızı ile elüsyon çözeltisi hacmi ve derişimi gibi değişkenler kolonda katı faz özütleme yöntemi için incelenmiştir. Kadmiyumun geri kazanımına etki eden ortamda bulunabilecek diğer iyonların etkisi de araştırılmış ve bozucu etkinin olmadığı gözlenmiştir. Belirlenen optimum deneysel şartlarda zenginleştirme katsayısı 50, analitik gözlenebilme sınırı ise  $1,44 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Adsorbanın tekrar kullanımı 100 çevrime kadar kararlı olup, adsorpsiyon kapasitesi de  $49 \text{ mg L}^{-1}$  dir. Yöntemin doğruluğu belgeli referans madde (çay yaprağı GBW- 07605) kullanılarak gösterilmiştir. Yöntemin kesinliği de iyidir. Optimum şartlarda kadmiyumun geri kazanımı % 95 güven seviyesinde  $96 \pm 3$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem şebeke suyu ve çay yapraklarındaki kadmiyumun tayini için uygulanmıştır [20].

H. Parham ve arkadaşları tarafından katı faz özütleyici madde olarak kükürt dolgulu mini kolonlar kullanarak su örneklerinde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Ayrılan ve zenginleştirilen iyonlar daha sonra alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Bu çalışmada pH, örnek ve eluent akış hızı, eluent tipi ve derişimi, örnek hacmi, adsorban miktarı ve bozucu etki yapabilecek iyonların tolerans sınırı gibi çeşitli değişkenler çalışılarak optimize edilmiştir. Kalibrasyon grafiği kadmiyum ve

kurşun için sırasıyla 1-20 ng mL<sup>-1</sup> ve 10-300 ng mL<sup>-1</sup> aralığında doğrusaldır. Tanık çözelti ile elde edilen 10 tayine ilişkin sonuçların standart sapmasının 3 katı esas alınarak, gözlenebilme sınırı kadmiyum ve kurşun için sırasıyla 0,2 ng mL<sup>-1</sup> ve 3,2 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Zenginleştirme katsayısı ise her iki element için 250'dir. Geliştirilen yöntem şebeke, nehir ve atık su örneklerine uygulanarak kadmiyum ve kurşun tayin edilmiştir [22 ].

Tayin çalışmaları yanında, Cd(II) ve Pb(II)'nin toksik olması nedeniyle son yıllarda yapılan pek çok çalışma da bu iyonların buldukları ortamdan uzaklaştırılarak ortamın temizlenmesi için yöntem geliştirilmesidir [27-36]. Cd(II) ve Pb(II)'nin uzaklaştırılma çalışmalarında adsorban olarak büyük moleküllü sitren divinilbenzen esaslı yapay maddeler [29-33] ile bakteri [34, 35], mantar [36, 37], çeşitli bitki kabukları [38, 39] ve yosun [40] kullanılmaktadır. Son yıllarda ise nano boyutta malzemeler de [21, 41, 42] adsorban olarak kullanılmaktadır. Cd(II) ve Pb(II)'nin buldukları ortamdan uzaklaştırılma çalışmalarında, iyonların kullanılan adsorban yüzeyine tutunma pH'sı, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon izotermi, tepkime derecesi ve termodinamik parametreler olan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  belirlenmektedir [36 -38]. Örneğin; A. Sarı ve M.Tüzen sulu çözeltilerdeki Cd(II) ve Pb(II)'nin biyosorpsiyon özelliğini incelemiştir. Bu çalışmada biyokütle olarak mantar (*Amanita rubescens*) kullanılarak pH, biyokütle dozu, temas süresi ve sıcaklık gibi değişkenler incelenmiştir. Metal iyonlarının biyosorpsiyon izoteremleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich (D-R) modellerine uygulanmış ve *A. Rubescens*'in Cd(II) ve Pb(II) için biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 27,3 mg g<sup>-1</sup> ve 38,4 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Belirlenen diğer değişkenler ise pH 5,0, temas süresi 30 min, biyokütle dozu 4 g L<sup>-1</sup> ve sıcaklık da 20°C'dur. *A. Rubescens*'e tutunan metal iyonları 1 mol L<sup>-1</sup> HCl ve 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak geri alınmıştır. Her iki iyon için de geri kazanım verimi % 90'ın üzerindedir. *A. Rubescens*, metal iyonlarının geri kazanımında % 10'dan daha fazla azalma olmaksızın adsorpsiyon-elüsyon çevriminde 10 kez kullanılmıştır. D-R modelinden elde edilen ortalama serbest enerji değerlerine göre metal iyonlarının biyokütleye tutunması iyon değişimi şeklinde olmaktadır. Hesaplanan termodinamik parametreler  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  tutunmanın belirlenen deneysel şartlarda kendiliğinden ve

ekzotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca elde edilen deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanarak biyosorpsiyon kinetiğinin Cd(II) ve Pb(II) için yalancı ikinci dereceden olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, *Amanita rubescens*'in düşük maliyetli bir biyokütle olduğu ve yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle atık sularda bulunan kadmiyum ve kurşun iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceği belirtilmiştir [37].

Bu çalışmada ise, kaynak ve şehir suyu gibi değişik su örneklerinde bulunan Cd(II) ve Pb(II)'nin iyon değiştirme yöntemi kullanılarak ayrılmaları ve zenginleştirilerek tayin edilmeleri için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. İyon değişimi yönteminde kullanılmak üzere adsorban olarak kuvvetli katyon değiştirici Amberlyst 15 reçinesi seçilmiştir. Analiz tekniği olarak da alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

Cd(II) ve Pb(II) içeren çözeltiler değişik pH'larda Amberlyst 15 içeren kolonlardan geçirilerek nicel ayırmanın gerçekleştiği pH belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda Cd(II) ve Pb(II)'nin aynı ortamdan zenginleştirilmesi nedeniyle uygun ve ortak pH olarak pH 4 bulunmuştur. Cd(II) ve Pb(II)'nin tayininde geri kazanma veriminin pH, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi, çözelti hacmi, örnek ve geri alma çözeltilerinin akış hızına bağımlılığı incelenmiştir. Ayrıca doğal ortamlarda bulunabilecek elementlerin varlığında geri kazanma verimi için tolerans sınırları belirlenmiştir. Optimum şartlarda geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiş, model çözeltide gözlenebilme sınırları tayin edilmiştir. Önerilen yöntem gerçek numunelere ve bir belgeli referans atık su örneğine uygulanarak, her iki element için yöntemin doğruluğu gösterilmiştir. Yapılan diğer bir çalışma da kolon çalışmasının yanında kesikli yöntem kullanılarak ortamda bulunan Cd(II) ve Pb(II)'nin uzaklaştırılması için bilinmesi gereken kinetik ve termodinamik verilerin belirlenmesidir. Madde miktarının pH 4'te ve değişik sıcaklıklarda (298 K, 308 K, 318 K) adsorpsiyona etkisi incelenerek denge derişimleri belirlenmiş ve bu derişimde değişik sürelerde adsorpsiyon incelenerek Cd(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterminin her iki element için de Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyona ilişkin tepkimenin yalancı ikinci dereceden iyon değişimi tepkimesi

olduğu bulunmuş ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Daha sonra değişik sıcaklıklardaki denge sabiti ifadeleri kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) için  $E_a$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tepkimeler ekzotermiktir.



## 2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

Bugün analitik kimyanın en önemli çalışma alanı haline gelmiş olan eser element analizi çalışmaları, 30- 40 yıl öncesine kadar yaygın değildi.

Modern anlamda eser analizinin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisindeki rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser derişimlerinin tayini, sağlığın korunması ve adli analizler açısından her zaman önemli olmuştur. Çünkü canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu maddelerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise zehir etkisi yapmaktadır. Bu sebeple, yetkili kurumlar halk sağlığını korumak amacıyla uzun yıllar önce toksik maddelerin sınır değerlerini belirlemişlerdir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit (1836) tarafından Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [43].

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütününe gelişimi, teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bunun tersi olarak da, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimleri hakkında doğru bilgi sağlanması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojiye gelişmelere neden olmuştur.

Bir sistemde, diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “eser element” denir. “Eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce % ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$ ), çok nadir olarak da %  $10^{-3}$  derişimler eser derişimler olarak kabul edilirken, 1950’lerde % ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ ), 1970’lerden sonra % ( $10^{-6}$ – $10^{-8}$ ) derişimleri eser derişim olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise % ( $10^{-2}$ – $10^{-6}$ ) derişim aralığı eser derişim, %  $10^{-6}$ ’nın altındaki derişimler ise ultra-eser olarak kabul edilmektedir.

Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Metaller, mineraller,

bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. ortamlarda bulunabilen eser elementler için, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyal alınabilmesi, eser element derişimlerinin belirli bir değerin üzerinde olmasıyla mümkündür. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimdeki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyal oluşturması ortam (matriks) etkisi veya girişim etkileri olarak tanımlanır. Bazı ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Eser analize ortamın etkisi yok ise, böyle ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olduğu için standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun için tayin basamağında kullanılacak standartların hazırlanması eser element tayinlerinde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir.

Bu problemlerin giderilmesi ve tayin elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacı ile ayırma ve zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir.

## **2.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi**

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

1. Ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler katı veya çözülmüş örneklerden ayrılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).
3. Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Eser element tayinlerinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen çözeltiden ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element tayinlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişim gibi) varsa, üçüncü uygulama olan eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır;

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar.

Genellikle bir zenginleştirme yönteminin kullanılabilirliği aşağıdaki ölçütlerle belirlenir.

1. Geri kazanma verimi ( R)
2. Zenginleştirme faktörü ( F)
3. Seçicilik
4. Kirlilik
5. Basit ve hızlı olma
6. Örnek miktarı

$$R = (Q_T / Q_T^0) 100 \quad (2.1)$$

$$F = C_f / C_0 = (Q_T / Q_T^0) \cdot (Q_M^0 / Q_M) \quad (2.2)$$

Burada;

$Q_T^{\circ}$ : Zenginleştirilme yapılmadan önce, ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g

$Q_T$ : İlgilenilen türün zenginleştirildikten sonraki miktarı, g

$Q_M^{\circ}$ : ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g

$Q_M$ : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g

$C_0$ : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L

$C_f$ : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün son ortam içindeki derişimi, mol/L

dir [44].

Bir örnek düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemiyor ise, zenginleştirme yöntemi kullanılarak ilgilenilen tür tayin edilebilir. Zenginleştirme basamağının esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve çalışılan türün derişimini artırmaktır. Bazı durumlarda bu amaçlar birbirleri ile çelişebilir. Örneğin, çöktürme ile zenginleştirme yönteminde çöktürücü reaktifin fazlası kullanılır. Çöktürücü reaktifin fazlası geri kazanılan türün miktarını artırırken, tanık sinyalinin büyümesinden dolayı gözlenebilme sınırının artmasına neden olabilir. Çöktürme ile zenginleştirme yöntemlerinde bu iki faktör arasında optimizasyonun yapılması gereklidir. Optimizasyon, zenginleştirme yöntemine ve tayinin hangi yöntem ile yapılacağına bağlıdır [45].

İdeal bir ayırma da geri kazanma verimi, % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada % 99'dan daha iyi geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimler de çalışıldığında, % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri analitik amaçlar için yeterli kabul edilmektedir [44].

Aşağıda, eser element ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan bazıları hakkında bilgi verilmiştir:

### **2.1.1. Sıvı sıvı özütleme yöntemi**

Sıvı sıvı özütleme, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka

bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Özütleme yöntemi eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Eser element uygulamalarında sıvı fazlardan biri genellikle su, diğer faz ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Özütleme işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanan özütleme verimliliği, dağılma katsayısı D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam derişiminin (bulunan bütün türlerinin derişimi,  $\sum C_o$ ) sulu fazdaki toplam derişimine oranıdır ( $\sum C_{aq}$ ).

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_{aq}} \quad (2.3)$$

Analitik amaçlarla % 99'luk özütleme verimi yeterlidir.

Sıvı sıvı özütleme yönteminin en yaygın uygulama şekli, eser elementlerin çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri halinde sulu fazdan organik faza geçirilerek ayrılmaları şeklindedir [44,45].

Sıvı sıvı özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleye), ligand, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

### 2.1.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemlerinin elementlerin ayrılmasında kullanımı sulu çözeltilerdeki bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenden ayrılmasında da kullanılır.

Eser elementlerin çözeltilerden birlikte çöktürme yöntemi ile nicel olarak ayrılmasında kollektör denilen taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çökme, hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gözlemlenebilir [44].

Örnek çözeltilerine, oluşan çökeleğin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilmesi için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50 mL – 200 mL'lik örnek çözeltisi için 2 mg – 5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

### **2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme yöntemi**

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Ancak kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirilmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar [44].

Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir, yani hem matriks hem de eser element 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. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, selenyum, tellür ve antimon için) buna örnektir.

#### **2.1.4. Elektrolitik biriktirme yöntemi**

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [44]. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

#### **2.1.5. Bulutlanma noktası özütleme yöntemi**

Bulutlanma noktası özütlemesi ile zenginleştirme, çözelti halinde bulunan bir maddenin, bir yüzey aktif madde kullanılarak misel oluşturmak suretiyle, çözücü fazından ayrılması ve zenginleştirilmesidir. Bu amaçla zenginleştirilerek ayrılacak maddeye uygun özellikte bir yüzey aktif madde çözeltiliye eklenir, pH, yüzey aktif madde miktarı, misel oluşum sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere dikkat edilerek misel oluşumu sağlanır. Oluşan misel olgunlaştıktan sonra santrifüjlenerek faz ayrımı sağlanır. Üstte kalan su fazı atıldıktan sonra, alttaki zenginleştirilmesi istenen maddece zengin yüzey aktif madde fazına misel yapısını bozucu bir çözücü eklenerek özütleme işlemi gerçekleştirilmiş olur.

#### **2.1.6. Katı faz özütleme (adsorpsiyon) yöntemi**

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişimin değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiliden çözüne ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban madde adı verilir [46].

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir.

Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey alanı ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Örneğin, toz halindeki katılarda yüzey alanının büyüklüğü nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi artış gösterir.

Adsorban maddeler polar (alumina, silika jel, cam ve zeolitler gibi) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit gibi) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel, kimyasal ve iyon değiştirme mekanizmaları etkili olabilir. Bu mekanizmalardan hangisinin gerçekleşeceği katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır [46].

Fiziksel adsorpsiyonda, atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals' bağları, dipol dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbe olan tanecikler adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmakta ve adsorban yüzeyinde genellikle bir molekül



kalınlığında bir tabaka oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (mono moleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı (multi moleküler) olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinin tamamı mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi doygunluğa ulaşmış olur. Bu tür adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorbe olan maddenin geri alınması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler gerekebilir.

### 2.1.7. İyon değişimi yöntemi

Bir adsorpsiyon mekanizması olan iyon değişimi, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi özelliğine dayanır. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır [44].

M-A<sup>+</sup> yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak, buradaki M- kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu, A<sup>+</sup> ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer, M-A<sup>+</sup> iyon değiştirici, içerisinde B<sup>+</sup> katyonları bulunan bir çözelti ile temas ederse aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir.



Benzer şekilde bir anyon değiştirici reçine de yapısında bulunan anyon ile çözeltide bulunan herhangi bir anyonun değişimini sağlamaktadır.

İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşir. Katı fazdan çözeltiliye ve çözeltiden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir yani sistem

elektiriksel açıdan her zaman nötürdür. Örneğın, çözelııden iki adet  $Fe^{3+}$  iyonu katı faza geçecekse, katı fazdaki  $H^+$  iyonlarından altı tanesinin katı fazı terk etmesi gerekir.

Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelıı ortamında çözünmeyen büyük molekülüü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılır. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Genel olarak  $Na_2Al_2Si_4O_{12}$  formülü ile gösterilen zeolitler, yapılarında bulunan  $Na^+$  iyonlarını  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir.

Organik iyon değiştiriciler ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı, büyük molekülüü polimer maddelerdir.

En bilinen organik iyon değiştiriciler ise stiren ve divinilbenzenin polimerleşmesi ile oluşan stiren divinilbenzen kopolimerinden hazırlanır. Kopolimerleşme tepkimesi sırasında polistiren çapraz bağlarla divinilbenzene bağlanır. Böylece, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Bu polimerin sülfürik asit ile tepkimesi sonucunda, sülfonik asit ( $-SO_3H$ ) grubu polimerin benzen zincir halkalarına girerek kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineyi oluşturur. Zayıf asidik katyon değiştirici reçine ise yapıya bir zayıf asit olan karbonik asit ( $-COOH$ ) veya hidroksit gruplarının bağlanmasıyla elde edilir [44].

Kuvvetli bazik ve zayıf bazik anyonik iyon değiştirici reçineler ise, stiren divinil benzen kopolimerine kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları ( $-NR_3OH$ ), ve zayıf bir baz olan primer amin gruplarının ( $-NH_3OH$ ) bağlanmasıyla oluşturulur. Bu fonksiyonel gruplarda  $-OH$  yerine  $-Cl$  de yer alabilir.

İyon değişimi tekniği ile büyük hacimli çözelııler küçük miktarda bir iyon değiştirici ile temas ettirilerek, eser elementlerin seçimli olarak katı faz üzerinde tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir geri alma çözelıısi ile ikinci faza alınarak zenginleştirilmiş olur.

İyon değiştirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında, katyon ve anyon türlerinin cinsi, tane boyutu, değerliği, derişimi, çözeltilinin pH'sı ve sıcaklık gelmektedir [44]. Genel olarak iyon değiştirici reçinenin bir iyonla olan ilgisi iyonun yükü ile artmaktadır. Aynı değerlikli iyonlar durumunda ilgi, artan atom ağırlığı ile artar. İyon değiştirme tepkimesi tersinirdir. Sağa doğru yürüyen bir tepkimenin derecesi, reğinelerin seğimliliğine bağlı olarak gerçekteşir. İdeal bir iyon değiştirici, düzenli yapı, yüksek değiştirme hızı ile fiziksel, kimyasal ve ısısız kararlılık gibi özellikler göstermeli ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. İyon değiştiricinin rejenerasyonu kolay olmalı çok kez kullanılabilmelidir.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde iyon değişimi yöntemi, kolon tekniği (sürekli sistem) ve çalkalama (kesikli sistem) tekniği olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır.

İyon değişimi yöntemi, yukarıda bahsedilen iki teknikten hangisi kullanılırsa kullanılsın, üç temel işlem basamağını içerir. Reçine ile örnek çözelti temas ettirilmeden önce, katı faz pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözelti (tanık çözelti) ile şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün zayıf alıkonması ile sonuçlanır. Daha sonra tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin uygun şartlarda reçine ile temas ettirilerek analitin reçine üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamakta ise uygun geri alma çözeltisi reçine ile temas ettirilerek, tutunan tayin edilecek türün nicel olarak küçük bir hacimde toplanması sağlanır.

#### Kolon tekniği (Sürekli sistem)

İyon değişimi yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerin de genellikle 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolonda iyice yerleşmesi hareketli sıvı fazın kolondan geçmesi ile sağlanır. Kolon tanık çözelti ile

şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutunan tayin elementlerini geri kazanmak için kolona küçük hacimde (5 -10 mL) uygun bir çözücü (geri alma çözeltisi) ilave edilerek iyonlar bir ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan tayin elementleri uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir.

#### Kesikli sistem (çalkalama tekniği)

Tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiliye, iyon değiştirici katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri alındıktan sonra tayin edilir. İkinci bir yol da, çözelti analiz edilerek tutunmadan kalan iyonların derişiminin tayin edilmesidir. Başlangıç derişiminden bulunan sonuç çıkarılarak tutunan iyonların derişimi bulunur.

Sistem dengeye ulaştığında, 1 g adsorban maddede adsorbe olan iyonun derişimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [46].

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V \quad (2.5)$$

Burada,

$q_{eq}$  : Denge de adsorban yüzeyinde tutunan maddenin derişimi (mg/g)

$C_0$  : Başlangıç derişimi (mg/L)

$C_{eq}$  : Denge de adsorbe olmadan çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$m$  : Adsorban miktarı (g)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

dir.

## 2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim, genellikle mol yüzdesi ya da kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim, kütle birimleri (mg/L, ppm vb.) cinsinden ifade edilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [46].

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Ancak bunlardan en çok kullanılanı Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir.

Alman fizikokimyacı Finlay Freundlich (1880-1941), çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eş. 2.6'yı türetmiştir [46]:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Burada,

$C_{eq}$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$q_{eq}$  : Denge birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_F$  : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir sabit (mg/g)

$n$  : Adsorpsiyon şiddeti

dir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm eşitliği elde edilir:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2.7)$$

$\log q_{eq}$ 'nin  $\log C_{eq}$ 'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'yi vermektedir.  $1/n$  heterojenlik faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değer alır. Yüzey ne kadar heterojen dağılıma sahip ise,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermin uygulanabilirliği Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Irving Langmuir, 1916 yılında, kendi adıyla anılan bir izoterm denklemini türetmiştir. Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan Langmuir izoterm modeli adsorban yüzeyinin enerji bakımından benzer olduğunu varsayar [46].

Langmuir izoterm modeli, Eş. 2.8'e göre uygulanır:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (2.8)$$

Burada,

$C_{eq}$  : Çözünen maddenin denge derişimi (mg/L)

$q_{eq}$  : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$  : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_L$  : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg)

dır.

$C_{eq}/q_{eq}$  nin  $C_{eq}$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik doğrusallaştırılmış Langmuir izotermini tanımlar. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterminin eğimi ( $1/q_m$ ) ve kesim noktasından ( $1/K_L q_m$ )  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri bulunur [46].

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen izoterm ise, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorplanan taneciklerin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Çok kullanılan izoterm modellerinden birisi de Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelidir. D-R izoterm modeli, adsorpsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını belirlemeye yarar [47].

Doğrusallaştırılmış D-R izotermi Eş. 2.9'a göre verilir [47]:

$$\ln q_{eq} = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada,

$q_{eq}$  : Adsorbantın birim kütlede tutunan metal iyonunun derişimi (mol/g),

$q_m$  : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

$\beta$  : Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili aktiflik katsayısı ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),

$\varepsilon$  : Polonyi potansiyeli [ $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$ ]

dir.

Adsorbe olmuş yüzey ve adsorbe olacak taneciklerin doygun sıvı yüzeyi arasındaki serbest enerji farkı adsorpsiyon potansiyeli olarak ilk kez Polonyi ve daha sonra da Dubinin tarafından ortaya konulmuştur [48].

$\ln q_{eq}$  değerleri  $\varepsilon^2$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek, doğrusallaştırılmış D-R izotermi elde edilir. Doğrunun eğiminden  $\beta$  sabiti ve kesim noktasından da  $q_m$  değeri hesaplanmış olur.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E (J/mol) ise Eş. 2.10 ile verilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (2.10)$$

Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji (E) değeri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon serbest enerji değeri  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ile  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında ise,

adsorpsiyon süreci kimyasal yani iyon değişimi, E değeri  $<8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur [49].

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi aıklanđının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi (korelasyon katsayısının en büyük olduğu) o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bir veya daha fazla izoterm de aynı anda uygun olabilir.

Gerçekleşen adsorpsiyonun Őeklini ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılan boyutsuz ayırma faktörü  $R_L$  Eş. 2.11'e göre hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.11)$$

Burada,

$C_0$  cznenin czeltideki başlangıç derişimi (mg/L) dir.

Adsorpsiyon,  $R_L >1$  ise uygun değil;  $R_L =1$  ise doğrusal;  $0 < R_L <1$  ise uygun;  $R_L =0$  ise tersinmezdir [46].

### 2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi önemlidir. Bir czeltide bulunan taneciklerin kesikli yöntemde adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan tanecikler, adsorbana kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difuze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (alkalama) olduğu için ihmal edilir.



2. Film tabakasına gelen tanecikler buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Daha sonra tanecikler, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da taneciklerin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. Basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek, adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [50]:

#### Lagergren hız eşitlikleri

*Birinci dereceden hız eşitliği:*

$$\log (q_{eq}-q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_{1.ad}}{2.303} t \quad (2.12)$$

*Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği:*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2.ad}q_{eq}^2} + \left(\frac{1}{q_{eq}}\right) t \quad (2.13)$$

*İkinci dereceden hız eşitliği*

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + kt \quad (2.14)$$

Burada,

$k_{1.ad}$ : Lagergren birinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_{2.ad}$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg.min}$ )

$k$  : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg.min}$ )

$q_{eq}$  : Denge meydana geldiği zaman adsorbe olan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

$q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

dır.

$\log(q_{eq}-q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_{eq}-q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden  $k_{1.ad}$ ,  $k_{2.ad}$ ,  $k$  ve kesim noktalarından  $q_{eq}$  değerleri hesaplanır.

Korelasyon katsayısı en büyük ve hesaplanan  $q_{eq}$  değeri deneysel değerle en uyumlu olan Lagergren hız modeli adsorpsiyon kinetiğine ilişkin hız derecesinin belirlenmesinde kullanılır.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken önemli faktörler:

- Sıcaklığın etkisi
  - Çözeltinin ilk pH'sı
  - Adsorbe olacak türün başlangıç derişimi
  - Çalkalama hızı
  - Çalkalama süresi
- dir.

### Aktivasyon Enerjisi, $E_a$

Bir iyon değişimi tepkimesine ilişkin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Eş. 2.15'te verilen

Arrhenius bağıntısı kullanılarak belirlenir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitleri Eş. 2.15'e göre  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilir ve oluşturulan doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [46].

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.15)$$

Burada;

$E_a$  : Aktivasyon enerjisi, J/mol

$T$  : Mutlak sıcaklık (K)

$R$  : Gaz sabiti, 8,314 J/mol. K

dir.

#### 2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda çözültide bulunan tanecikler adsorpsiyon sonucunda, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için Eş. 2.16'daki  $\Delta G^0$  değerinin eksi işaretli olması gerekir [46].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.16)$$

Burada;

$\Delta G^0$  : Standart serbest enerji değişimi (J/mol)

$\Delta H^0$  : Standart entalpi değişimi (J/mol)

$\Delta S^0$  : Standart entropi değişimi (J/mol.K)

dir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için Eş. 2.17'den derişime bağlı denge sabiti bulunur.

$$K'_C = \frac{C_{ad}}{C_{eq}} \quad (2.17)$$

Burada;

$K'_C$  : Derişime bağlı denge sabiti

$C_{ad}$  : t süresinde adsorbanın birim kütlesinde tutunan madde miktarı (mg/g)

$C_{eq}$  : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

dir.

Adsorpsiyon süresince, Eş. 2.17 kullanılarak elde edilen derişime bağlı denge sabiti değerleri  $C_{eq}$ 'ya karşı grafiğe geçirilerek sonsuz seyreltme durumunda yani elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan termodinamik denge sabiti  $K_C^0$  bulunur [51].

Elde edilen  $K_C^0$  değeri Eş.2.18'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C^0 \quad (2.18)$$

Farklı sıcaklıklarda bulunan  $\ln K_C^0$  değerlerinin Eş. 2.19'a göre  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden  $\Delta H^0/R$  ve kesim noktasından da  $\Delta S^0/R$  bulunur.

$$\ln K_C^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.19)$$

$\Delta H^0$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^0$ 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

## 2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi

### 2.5.1. Temel kurallar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasının ölçümüne dayanır.  $E_0$  temel enerji seviyesindeki bir atom,  $h\nu$  enerjili bir foton absorplarsa,  $E_i$  uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu olaya atomun uyarılması denir ve geçişe ait enerji değeri Planck eşitliğiyle (Eş.2.20) hesaplanır:

$$E_i - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.20)$$

Burada;

$h$  : Planck sabiti,  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s,

$c$  : Işık hızı, m/s,

$\nu$  : Absorplanan ışının frekansı,  $s^{-1}$ ,

$\lambda$  : Absorplanan ışının dalga boyu, m

dir.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 e^{-k'd} \quad (2.21)$$

Burada;

$I_0$  : Ortama gelen ışının şiddeti,

$I$  : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

$d$  : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

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

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

$$k' = k'' C \quad (2.22)$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından geliştirilen maddelerin ışın absorpsiyonuyla ilgili bu yasa,

$$\ln (I_0 / I) = k'' d C$$

$$k = k'' / 2,303 \text{ ise}$$

$$A = \log (I_0 / I) = k d C \quad (2.23)$$

Şeklinde verilmekte ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır.

Burada;

A : Absorbans

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi

k : Absorpsiyon katsayısı (derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı,  $\epsilon$ , adını alır)

dır.

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de esas olarak temel haldeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Belirli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann eşitliğiyle hesaplanır [52].

$$N_u = N_o \frac{g_u}{g_o} e^{-\Delta E / k T} \quad (2.24)$$

Burada;

$N_u, N_o$  : Sırasıyla uyarılmış ve temel haldeki atomların sayısı,

$k$  : Boltzmann sabiti,

$\Delta E$  : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

$T$  : Mutlak sıcaklık,

$g_u, g_o$  : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıklarıdır.

Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarılmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

### 2.5.2. Atomik absorpsiyon spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir. Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak aşağıdaki bileşenlerden meydana gelir (Şekil 2.1).

1. Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
2. Örnekten serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
3. Dalga boyu seçicisi (monokromator),
4. Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımlar

Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları

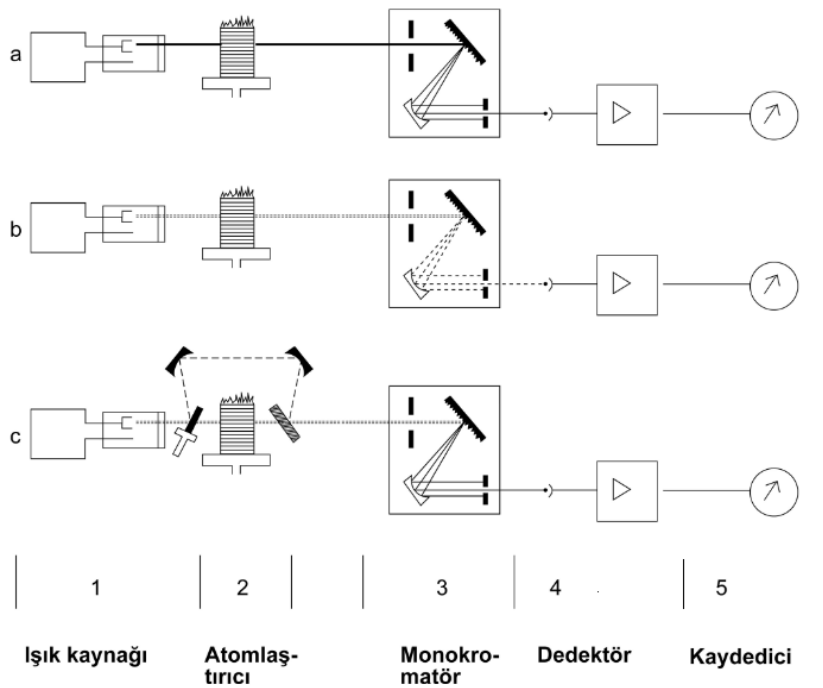
yayan ışın kaynağıdır. Bu kaynaktan atomlaştırıcı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamından ilave ışınların yayılması nedeniyle çok dalga boylu ışınlar da oluşmaktadır. İdeal bir atomlaştırıcının emisyon yapmaması gerekirse de, bunun sağlanması pratik olarak pek mümkün değildir.

İlk ticari atomik absorpsiyon spektrofotometreleri tek ışın demetli (single beam) doğru akım (d.a) sistemi olarak adlandırılan sisteme göre yapılmıştır. (Şekil 2. 1a). Lambadan ve atomlaştırıcıdan gelen ışın kesiksizdir. Uygulamada bu şekilde çalışan bir sistemde bazı hatalar olur. Bu sistemde önce, örnek konmadan geçen ışının şiddeti ( $I_0$ ) ölçülür, sonra örnek aleve gönderilir ve geçen ışık şiddeti ölçülür ( $I$ ). Absorbans,  $A = \log(I_0/I)$ 'dan hesaplanır. Bu iki ölçüm arasında zaman geçtiğinden ve bu arada ışık şiddetindeki herhangi bir değişim olabileceğinden hatalı ölçüm yapılması söz konusudur. İkinci hata kaynağı ise atomlaştırıcının kendisidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcının sadece temel haldeki analiz elementi atomlarını oluşturması, ideal olarak herhangi bir emisyon yapmaması istenir. Halbuki bu sistemde alınan sinyal, analiz elementi atomlarının yanında, uyarılmış atomların emisyonunu ve ortamda bulunabilecek çeşitli moleküllerin ve radikallerin emisyonunu da içerir. Absorpsiyon ölçümlerinde atomlaştırıcı tarafından yayılan ışınların bu olumsuz etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı (a.a) sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırıcı arasına konan bir ışın dilici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırıcıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırıcıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu sistemle çalışmaktadır (Şekil 2.1b). Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir.

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışın dilici yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmıştır (Şekil 2.1c). Her iki ışın



şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilerek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın şiddetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür.



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünümü (a. Tek ışın yolu, d.a, b. Tek ışın yolu, a.a, c. Çift ışın yolu, a.a cihaz örneği)

### 2.5.3. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon hatlarının çok dar (0,002–0,005 nm) olması ve her elementin kendisine has elektronik geçiş enerjilerinin bulunması, atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemini oldukça seçici yapmaktadır.

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının hat genişliğinin atomik absorpsiyon hattının hat genişliğine eşit veya daha

dar olması istenir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Her tayin elementi (bazen element grupları) için ayrı bir lamba gerektirmesi bu yöntemin en büyük yetersizliğidir. Ancak son yıllarda sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı güçlü monokromatörlere sahip cihazlar ticari olarak piyasaya sunulmuştur. Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan ışın kaynakları aşağıda listelenmiştir:

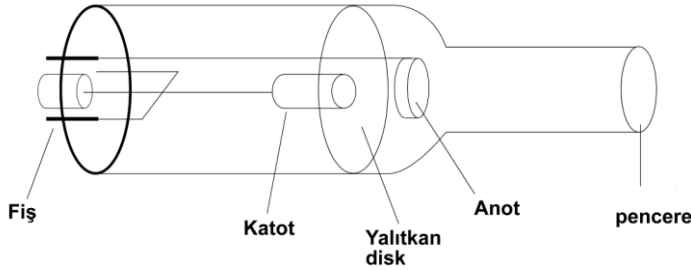
1. Oyuk katot lambaları (OKL)
2. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)
3. Buhar boşalım lambaları
4. Alev
5. Sürekli ışın kaynakları

#### Oyuk katot lambaları (OKL)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır (Şekil 2.2). Bu kaynak 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten veya nikel bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analiz elementinin metalinden veya o metalin uygun bir alaşımından yapılmıştır.

Elektrotlar arasına uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, inert gazın iyonlaşmasını ve inert gaz iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, inert gaz katyonları katota yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonuna neden olurlar. Emisyonun oluşturulduğu lambadaki katot maddesine ait atomlar, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıktadır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişliğe

sahiptir. Lambadaki sıçratılan metal atomları emisyon yaptıktan sonra katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar [53].



Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik görünümü

#### 2.5.4. Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, çözeltideki analiz elementinin serbest atomlarının oluşmasını sağlayan sistemdir. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, AAS’de atomlaştırıcıların çok önemli bir fonksiyonu vardır. Atomlaştırıcılar, genellikle alevli, elektrotermal, hidrür sistemli ve soğuk buhar sistemli olmak üzere dörde ayrılır.

##### Alevli atomlaştırıcılar

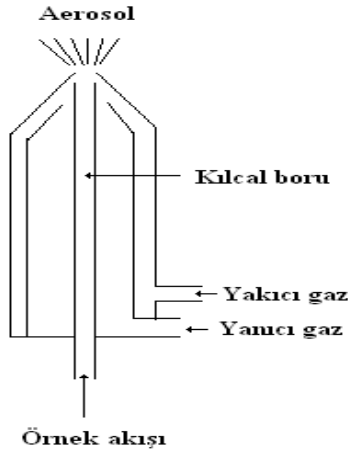
Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcı tipidir. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, oksijen ve  $N_2O$ , yanıcı gaz olarak da  $H_2$ ,  $C_2H_2$  ve propan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [54].

Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Alev Sıcaklığı (°C)	Yanma Hızı (cm/s)
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	$N_2O$	2650	390
Asetilen	$N_2O$	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz (türbülent akımlı) alev başlıkları, nebulizörle birlikte imal edilmiştir (Şekil 2.3). Örnek çözeltisi kapiler bir borudan yanıcı ve yakıcı gazların sağladığı venturi etkisi ile emilir. Genellikle örnek akış hızı dakikada 1–3 mL'dir. Bu başlıkların en önemli avantajı aleve daha çok örnek çözeltisinin gitmesini ve böylece daha temsili bir analizin yapılmasını sağlamasıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarına göre patlama ve geri saçılma ihtimali daha azdır. Ancak, ışın yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin fazlalığı önemli dezavantajlarıdır. Gürültülü çalışan bu atomlaştırıcılar emisyon ve floresans çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmaz.

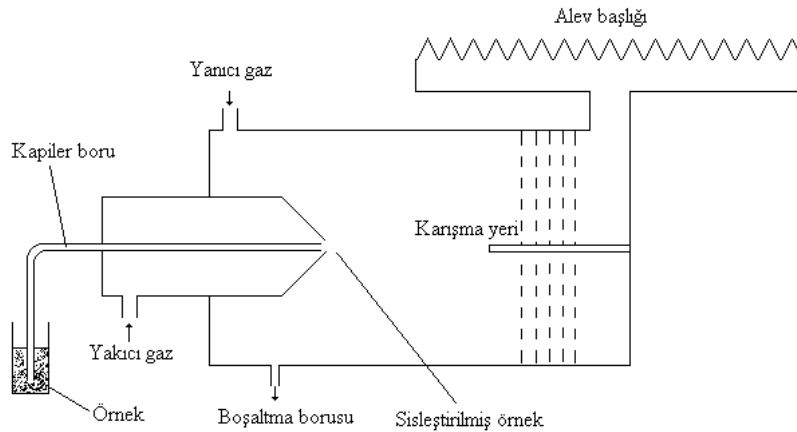


Şekil 2.3. Ön-karıştırmaz alev başlığının şematik görünümü [55]

Ön-karıştırmalı (laminer akımlı) alev başlıklarında (Şekil 2.4) örnek çözeltisi yakıcı gazın yardımıyla kılcal borudan emilir [52]. Örnekten gelen aerosoller muhtelif engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte aleve taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı aleve taşınmaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışın yollarının daha uzun olması sebebiyle duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Örnek emiş hızının ve aleve taşınma oranının düşüklüğü bu beklerin yetersizliğidir.

Yakıcı gaz yardımı ile emilen çözeltinin alev ulaşma oranı ve çözücünün buharlaşma hızı örnek ve standart çözeltilerinin yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleriyle atomlaştırıcıda kullanılan sisleştiricinin yapısına bağlı olarak değişir.

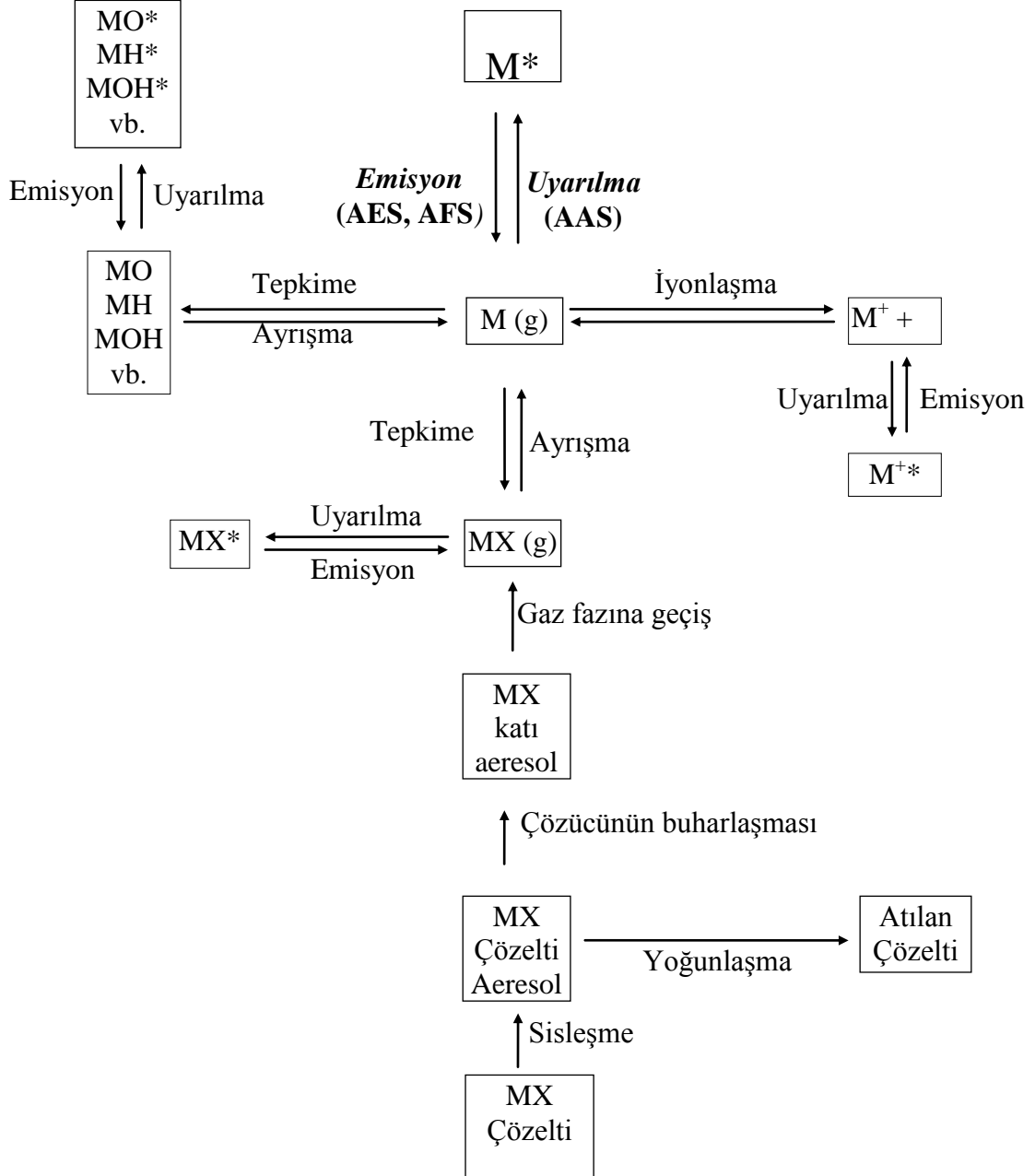
Sis halinde alev ortamına ulaşan çözeltideki çözülmüş maddeler ısı etkisiyle çözücü buharlaştıktan sonra, kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise birbirleriyle veya alevdeki gazlarla tepkimeye girer. Alev ortamında oluşan analiz elementinin tuzları sıcaklığın etkisiyle serbest atomlarına dönüşür. Bu serbest atomlar ışın kaynağından gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok karmaşıktır. Çözelti halinden absorpsiyona kadar alev ortamında meydana gelen olaylar Şekil 2.5'te basit olarak gösterilmiştir [56].



Şekil 2.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünümü

Alevli AAS'de kesin ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Bek alevlerinde yükseklik ve genişliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu nedenle tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için bekin dip kısmında, serbest atomların

oluşumu ve yükseltgenmeleri güç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır.



Şekil 2.5. MX çözeltisinin alevde atomlaşması ve uyarılması

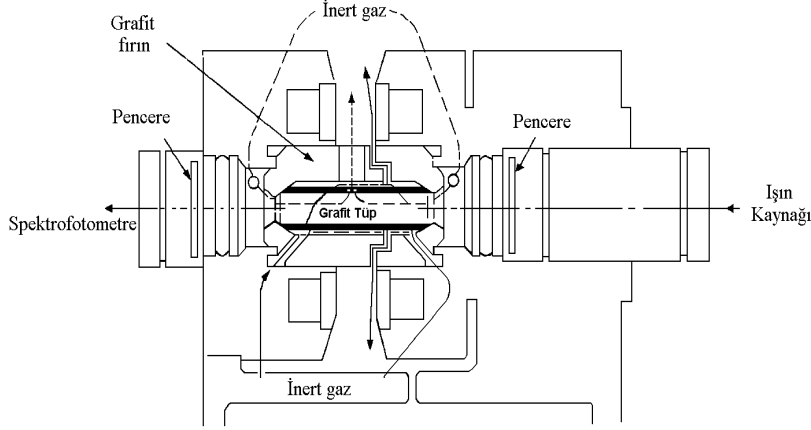
Alevli oluşturan gazların oranının da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir önemi vardır. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır.

### Elektrotermal atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmaz alev başlıklarında da yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa ( $10^{-4}$  s) olması bu atomlaştırıcıların önemli dezavantajlarıdır. Bu mahsurları gidermek için 1970'li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 2.6). Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı duyarlık; alevli yöntemlerden çok daha iyidir.

Günümüzde en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar grafit fırınlardır. Bu fırınlar, genellikle 5–10 mm çapında, 20–30 mm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir görünümündedir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda atomlaşma birkaç ön basamaktan sonra gerçekleşir. Birkaç mikrolitre hacmindeki örnek elektrik akımıyla ısıtılan karbon, tantal veya iletken bir yüzey üzerinde düşük sıcaklıkta kurutulur (çözücü buharlaştırılır), sonra sıcaklık yükseltilerek örnek kül edilir. Küllendirmeden sonra mümkün olan en kısa sürede akım artırılarak sıcaklık atomlaşma sıcaklığına yükseltilir ve tayin elementinin serbest atomlarının oluşması sağlanır. Atomlaşma basamağı dışındaki tüm ısıtma basamaklarında grafit tüpün iç ve dış kısmından inert bir gaz geçirilerek tüpün yanması engellenir. Atomlaşma kademesinde inert gazın kesilmesinin sebebi; oluşan serbest atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmalarını sağlayarak duyarlığı artırmaktır.



Şekil 2.6. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünümü

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların, grafit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre pek çok üstünlüğü bulunmaktadır.

Bunlar;

- Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharlarının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlık alevli atomlaştırıcılara göre  $10^2$  - $10^5$  kat daha yüksektir. Dolayısıyla alevli atomlaştırıcılarla  $\mu\text{g/mL}$  seviyesinde tayin yapılırken elektrotermal atomlaştırıcılarla  $\text{ng/mL}$  seviyesinde tayin yapılır.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır. Genellikle bir ölçüm için (5-50)  $\mu\text{L}$  kullanılmaktadır.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur. Argon gazı vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve ısısal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
- Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.



- Toksik maddelerle çalışıldığında, çok az örnek kullanıldığından, daha az toksik buhar oluşur
- Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için exchanger güvenliği bakımından uygundur.

Elektrotermal atomlaştırıcının bu üstünlüklerinin yanında alev göre bazı dezavantajları da vardır:

- Analiz süresi daha uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süresi 15 saniyedir.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
- Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir.
- Kesinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- Deneysel koşulların ayarlanması alev göre daha zordur.
- Pahalıdır.

#### Hidrür sistemli atomlaştırıcılar

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar, arsenik, kalay, selenyum, bizmut, germanyum ve kurşun gibi hidrürleri oluşturulabilen elementler için kullanılır. Bu yöntemde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile ( $\text{NaBH}_4$ , Zn) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve alev ya da ısıtılmış kuvars tüpe yollanır. Alevde girişimin çok olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir. Bu sistemde sabit hızda akan numune çözeltisi yine sabit hızda akan tetrahidroborat ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazındaki metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya gönderilir. Sıvı ise atık kısmından yer çekimiyle veya pompa yardımıyla atılır. Bu işlem bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 ile 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişimlerin tayini

oldukça önemlidir [52]. Alev ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır.  $N_2$  kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşabilir ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir.

#### Soğuk buhar sistemli atomlaştırıcılar

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir, çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmedir. Bu yöntemde cıva, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg(II) haline dönüştürülür; sonra  $SnCl_2$  ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan inert bir gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpüne sürüklenir. Burada 253,7 nm'de sinyal okunarak tayin tamamlanır. Gözlenebilme sınırı yaklaşık 1 ng'dır [52].

#### **2.5.5. Monokromatör**

Oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışınlar meydana gelmektedir. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) bağlıdır. Yapılan araştırmalardan spektrumu en karmaşık elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür.

### 2.5.6. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir.

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır.

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü katottur. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorbansı, derişim vb. şeklinde okunur.

### 2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementler, moleküller ve iyonların varlığı nedeniyle atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaylara “girişim” denir.

### 2.6.1. Fiziksel girişimler

Deneyleerde kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda alev taşıyan çözeltili hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişir. Bu değişiklik, birim hacimde çözeltili başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar alınamaz.

Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu da örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi özütleme, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama da alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktır.

### 2.6.2. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması esnasında gaz fazında absorpsiyon değerini değiştiren çeşitli kimyasal tepkimelerin oluşması ile ortaya çıkar. Tayin elementinin moleküler halde zor ayrışan, zor buharlaşan bileşik oluşturması veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Birçok kimyasal girişim atomlaşma sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek giderilebilir. Böylece güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir.

Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları şöyledir:

1. Tayin elementinin özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,
2. Örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi,
3. Girişim yapan iyonlarla daha sağlam yapı oluşturan maddeler katılarak tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,
4. Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturucuların katılması,
5. Standart ekleme yönteminin uygulanması

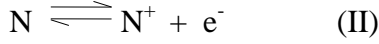
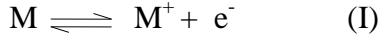
Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez.

### **2.6.3. İyonlaşma girişimi**

Tayin edilecek elementler, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma, temel haldeki serbest atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığı için iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

Yakıcı gaz olarak N<sub>2</sub>O veya oksijenin kullanıldığı yüksek sıcaklık alevlerinde önemli oranlarda iyonlaşma meydana gelirken, hava-asetilen gibi daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma daha azdır. Bu nedenle, iyonlaşmanın etkisi düşük sıcaklıklı alevler kullanılarak azaltılabilir. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü düşük sıcaklıklı alevde de kimyasal girişimler artabilir.

İyonlaşma etkisi, ortama analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen başka elementler (K, Cs gibi) katılarak giderilebilir. Böylece, öncelikle iyonlaşan element nedeniyle ortamın elektron yoğunluğu artacağından, tayin elementinin iyonlaşması engellenir. Tayin elementi M ve katılan element N ise;



II. denge tepkimesiyle elde edilen elektronlar, I. Denge tepkimesini sola kaydırır ve bu şekilde tayin elementinin iyonlaşması azaltılabilir.

#### 2.6.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. Oyuk katot lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması neticesinde bozucu etkinin meydana gelmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar. Örneğin 308,211 nm'de hattı olan vanadyum, 308,215 nm'de hattı olan alüminyum tayinini bozar. Bu durumda alüminyum 309,270 nm'de tayin edilerek bozucu etki giderilir. Genel olarak spektral girişim varsa, tayin elementinin bir başka hattı seçilir.

#### 2.6.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerlerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorpsiyon değeri ölçülür ve zemin girişiminden kaynaklanan absorpsiyon değeri, toplam absorpsiyon değerinden çıkarılır.

Zemin girişimi bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak giderilebilir. Bu yöntemler:

- Dalga boyu değiştirme,
- Sürekli ışın kaynağı kullanımı,

- Zeeman yöntemi,
  - Smith-Hieftje yöntemi
- dir.

Ticari aletlerde daha çok sürekli ışın kaynağı (alevli AAS) ve Zeeman yöntemi (grafit fırın AAS) kullanılmaktadır.

## **2.7. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin**

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, üzerlerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonunun en şiddetli olduğu dalga boyu olup ve bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı fakat absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbansları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS'de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem izlenir.

### **2.7.1. Kalibrasyon yöntemi**

Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorbans, derişimle doğru orantılı olarak

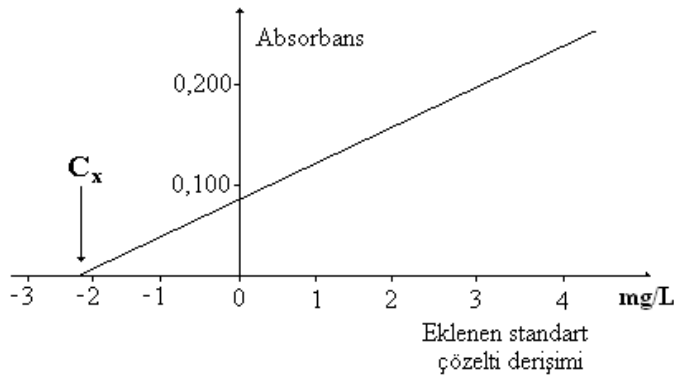
değişir. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltilisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbansları kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerinin absorbansları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltilisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.

### **2.7.2. Standart ekleme yöntemi**

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir analiz ortamına sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise, benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde ortamdaki kaynaklanabilecek olan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçtür. Böyle durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise, artan miktarlarda bir kalibrasyon çözeltilisinden katılıp her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorbansları okunur ve katılan elementin derişime karşı absorbansı grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelir (Şekil 2.7). Analiz edilecek örneklerin sayısının çok olması durumunda, hazırlanacak çözeltili sayısının fazla olması (bir örnek için üç çözeltili hazırlanması) ve hazırlanmaları için fazla zaman gerektirmesi sonucunda analiz süresinin uzaması sebebiyle, bu yöntemin uygulanması kolay değildir.





Şekil 2.7. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin ( $C_x$ ) bulunması için bir grafik örneği

## 2.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

### 2.8.1. Duyarlık

Okunan absorbands değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbands değerine karşılık gelen derişim olarak da tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

### 2.8.2. Doğruluk

Doğruluk, "gerçek" veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

### 2.8.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler.

Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (s). Standart sapma, ölçüm sayısı 20'den büyükse, Eş. 2.25 kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2.25)$$

Burada;

$\mu$  : Tüm ölçümlerin ortalaması,

$x_i$  : Her bir ölçümün sonucu,

$n$  : Ölçüm sayısı

dır.

### 2.8.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı Eş. 2.26 kullanılarak hesaplanır.

$$C_{\text{LOD}} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma \quad (2.26)$$

Burada;

$m$  : Yöntemin duyarlılığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),

$\sigma$  : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbanans değerlerinin standart sapması,

$k$  : Bir katsayı

dır.

$k$ , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur.

### **2.8.5. Tayin sınırı**

Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansı ile ilgili son yıllarda önem kazanan bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde (Eş. 2.26)  $k=10$  alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır.

### 3. DENEL KISIM

#### 3.1. Cihaz ve Malzemeler

##### 3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, Varian 240FS alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Kadmiyum ve kurşun için aletsel parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kadmiyum ve kurşun için aletsel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu nm	Yarık genişliği nm	Lamba akımı mA	Asetilen akış hızı L/min	Zemin düzeltmesi D <sub>2</sub> lambası
Cd	228,8	0,7	4	1,4	Var
Pb	283,3	0,7	440	1,4	Var

Atomlaştırma ortamı olarak hava/asetilen alevi, ölçümler sırasında doğabilecek zemin absorpsiyonlarını düzeltmek amacıyla da zemin düzeltici döteryum lambası kullanıldı.

##### 3.1.2. pH metre

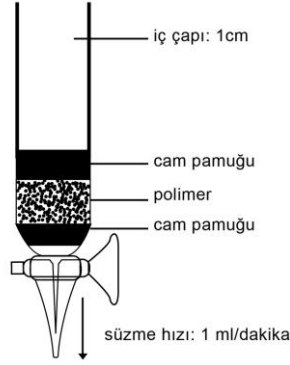
Bu çalışmada pH ölçümleri için, WTW marka 720 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanıldı.

##### 3.1.3. Cam kolonlar

Kadmiyum ve kurşun elementlerinin Amberlyst 15 reçinesi üzerinde tutturularak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yapılan çalışmalarda iç çapı 1,0 cm, yüksekliği 30 cm ve üst ucundaki çözelti haznesinin hacmi yaklaşık 100 mL olan kolonlar kullanılmıştır.

### Adsorpsiyon kolonunun hazırlanışı

Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Daha önce metanol ve ultra saf su ile yıkanıp 70 °C'ta kurutulan polimerin 0,3 g'ı cam pamuğunun üzerine yerleştirildi. Polimerin dağılmaması ve kanal oluşumunu önlemek için polimerin üzerine bir parça cam pamuğu daha konuldu. Kolonlardan, her kullanımdan sonra polimerin temizlenmesi ve rejenerasyonu için 0,1 mol/L HCl çözeltisi ve su geçirildi. Deney kolonu Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney kolonunun şematik görünümü

#### **3.1.4. Çalkamalı su banyosu**

Bu çalışmada kesikli sistem çalışmaları için İnform 120 model çalkamalı su banyosu kullanıldı.

#### **3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları**

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, amonyak ve metanol) ile ultra saf su ( $18,3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler polietilen şişelerde muhafaza edildi.

**3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,2744 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.2. Kurşun stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,1598 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.3. Standart Cd(II) çözeltisi; 100 mg/L**

Madde 3.2.1'de hazırlanan çözeltiden 10 mL alınarak su ile 100 mL'ye seyreltildi.

**3.2.4. Standart Pb(II) çözeltisi; 100 mg/L**

Madde 3.2.2'de hazırlanan çözeltiden 10 mL alınarak su ile 100 mL'ye seyreltildi.

**3.2.5. Potasyum stok çözeltisi; 2000 mg/L**

0,5179 g  $\text{KNO}_3$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.6. Sodyum stok çözeltisi; 2000 mg/L**

0,3695 g  $\text{NaNO}_3$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.7. Magnezyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4951 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,5000 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.9. Mangan stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4564 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.10. Kobalt stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4939 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.11. Krom stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,7692 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.12. Demir stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,1002 g demir tozu 20 mL 5 mol/L HCl ve 5 mL derişik nitrik asitte (d:1,42 g/mL) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.13. Nikel stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4612 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.14. Sodyum hidroksit çözeltisi; 0,1 mol/L**

2,0021 g NaOH su ile çözülerek 500 mL'ye seyreltildi.

**3.2.15. Nitrik asit çözeltileri; 0,1 mol/L, 0,5 mol/L, 1 mol/L ve 2 mol/L**

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) sırasıyla 0,7 mL, 3,5 mL, 7,0 mL ve 14,0 mL alınarak toplam hacim su ile 100 mL'ye tamamlanarak farklı derişimlerde nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

**3.2.16. Hidroklorik asit çözeltileri; 0,1 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L ve 2,0 mol/L**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) sırasıyla 0,83 mL, 4,15 mL, 8,3 mL ve 16,3 mL alınarak toplam hacim su ile 100 mL'ye tamamlanarak farklı derişimlerde hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

**3.2.17. Kalibrasyon çözeltileri**

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı bölgede, üst sınırı 5 mg/L olacak şekilde en az üç derişimde, deneyin yapıldığı gün standart çözeltilerin (Madde 3.2.3 ve Madde 3.2.4) seyreltilmesiyle hazırlandı.

**3.2.18. Sentetik örnek çözeltileri**

Deneylerde sentetik örnek çözeltisi olarak 0,2 mg/L derişimde 50 mL'lik Cd(II) ve Pb(II) çözeltileri kullanıldı. Bu amaçla, standart Cd(II) çözeltisi (Madde 3.2.3) ve standart Pb(II) çözeltisinden (Madde 3.2.4) sırasıyla 0,1 mL alınarak toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

**3.2.19. Örnek çözeltileri**

Musluk suyu örnekleri Ankara şebeke suyundan alındı ve kullanılmadan, önce mavi



bant süzgeç kağıdından süzüldü. Aynı şekilde, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü kampüsünde bulunan kaynak suyundan alınan sular da mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek kullanıldı.

### 3.2.20. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneği

Belgeli referans atık su örneğinden 0,1 mL alındı ve ultra saf su ile 50 mL'ye seyreltilerek kullanıldı. Belgeli referans atık su örneğinin içeriği ve belgeli değerleri aşağıdaki gibidir:

Al, Ba, B, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sr, V ve Zn ( $100\pm 1$ )  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; Sb, As, Be, Cd, Se, Ag ve Tl ( $25,0\pm 0,3$ )  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

### 3.2.21. Amberlyst 15 (stiren divinilbenzen kopolimeri)

Amberlyst 15 (Rohm and Haas, Philadelphia, USA ) reçinesi bir çapraz bağlı stiren divinilbenzen kopolimeridir. Kuvvetli asidik özellik gösteren Amberlyst 15 reçinesi sülfonik asit grupları içerir. Reçine, kullanımdan önce yapıya girmemiş olabilecek monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla metanol ve su ile yıkanıp  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  da kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır.

Amberlyst 15 reçinesinin bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Amberlyst 15 reçinesinin bazı özellikleri

Özellikler	
Yapı	Stiren divinilbenzen kopolimeri
Fonksiyonel grup	$-\text{SO}_3\text{H}$
Fiziksel yapı	Kürecikler halinde
İyonik yapı	H yapısında
Çalışılabilir pH aralığı	0-14
Yüzey alanı	$53\text{ m}^2/\text{g}$
Ortalama gözenek çapı	300 nm
Rejenerasyon çözeltisi	HCl veya $\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi

### 3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi kolon tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla, önceki tecrübelerimizden yararlanılarak 0,3 g reçine kullanımına karar verilmiş ve çalışmalara başlanılmıştır. Madde 3.1.3'te açıklandığı gibi hazırlanan kolonlar deneysel olarak bulunan uygun pH'daki çözelti ile şartlandırıldı. Daha sonra, 0,2 mg/L derişimde 50 mL'lik kadmiyum ve kurşun iyonu içeren çözeltiler deneysel olarak belirlenen en uygun akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulduğu varsayılan metal iyonları yine deneysel olarak belirlenen uygun bir geri alma çözeltisi ile 5 mL'lik ölçülü balonlara toplanarak, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edildi. Analiz sonucunda % 100 geri kazanımın gerçekleşmesi durumunda kuramsal olarak bulunması gereken derişim 2 mg/L'dir (0,2 mg/L derişimde 50 mL'lik çözeltide bulunan madde miktarının 5 mL'lik bir hacimde toplanması nedeniyle). Hesaplanan kuramsal derişim ile atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bulunan derişimden geri kazanma verimi yüzde olarak şöyle hesaplandı:

$$\% \text{ Geri kazanma verimi (\% R)} = [\text{AAS ile bulunan derişim (mg/L)} / \text{Kuramsal olarak bulunması gereken derişim (mg/L)}] \times 100$$

Aksi belirtilmedikçe çizelgelerde verilen geri kazanma verimi sonuçları ayrı ayrı yapılan üç deney sonucunun ortalamasıdır. AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon grafiklerinden yararlanılmıştır. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin (Madde 3.2.17) ortamları, deriştirilmiş haldeki sentetik örnek çözeltilerinin ortamlarına benzetilmiştir.

### 3.4. Deneyler ve Sonuçlar

Çalışmalara, Cd(II) standart çözeltisinden (Madde 3.2.3) 0,1 mL alınarak su ile toplam hacim 50 mL'ye seyreltilerek sentetik örnek çözeltileri hazırlanarak başlanılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerin pH'ları 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmıştır. Geri kazanma verimini

etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, iyonların reçine yüzeyinde ne şekilde ve hangi pH'da tutunacağıdır. İkincisi ise reçine yüzeyinde tutunan iyonların geri alınmasında kullanılacak çözücünün cinsi, derişimi ve hacmidir. Bu sebeple, uygun pH'yı belirlemek amacıyla pH'nın geri kazanma verimine etkisi incelenmiş ve aynı zamanda da geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişimi de araştırılmıştır. Bu amaçla pek çok çözücü ve çözücü karışımı denenmiş ve uygun pH'da en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulunmuştur. Aynı çalışmalar Pb(II) standart çözeltilisinden (Madde 3.2.4) alınan 0,1 mL çözeltilinin 50 mL'ye seyreltilmesi ile hazırlanan sentetik kurşun örnek çözeltileri ile de tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda her iki iyonun da aynı pH'da zenginleştirilebildiği ve aynı geri alma çözeltisi kullanımı ile kolondan uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar iki iyonun da aynı ortamda bulunduğu çözeltiler kullanılarak yapılmış ve geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer değişkenler araştırılmıştır. Bu değişkenlerden birisi olan örnek çözeltilerinin kolondan akış hızı incelenmiş ve uygun akış hızı belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda Cd(II) ve Pb(II) iyonları için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği çalışılmıştır. İncelenen diğer bir konu ise örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine olan etkisidir. Yani ne kadar seyreltik çözeltiden zenginleştirme yapılabileceği araştırılmıştır.

Sulu ortamlarda, özellikle atık sularda bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılarak ortamdaki uzaklaştırılması amaçlandığı için, çalışmanın başka bir aşaması da bu tür ortamlarda bulunabilecek diğer metal iyonlarının geri kazanma verimine etkisinin araştırılması olmuştur. Bu sebeple, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem atık sularda bulunabilecek diğer elementlerin varlığında tekrarlanmış ve tolerans sınırları belirlenmiştir.

Çalışılan diğer bir konu ise, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde gerçekleşen iyon değişimi tepkimesinin kinetiğinin incelenmesi, iyon değiştirici reçinenin adsorpsiyon kapasitesinin ve tepkimenin uygulanabilirliğine etki eden termodinamik parametrelerin belirlenmesidir.

Son olarak da geliştirilen yöntem bir belgeli referans atık su örneğine ve çeşitli gerçek su örneklerine uygulanarak, sırasıyla yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği gösterilmiştir.

#### **3.4.1. pH'nın ve geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi**

Zenginleştirme çalışmalarına 0,2 mg/L'lik sentetik Cd(II) ve Pb(II) çözeltileri (Madde 3.2.18) kullanılarak, pH'nın geri kazanma verimine etkisi araştırılarak başlanılmıştır. Aynı anda incelenen diğer bir konu ise geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin etkisidir. İncelenen bu iki konu birbiriyle iç içe olup, aynı zamanda çalışılmasına rağmen ayrı ayrı anlatılacaktır.

##### pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Standart Cd(II) çözeltilisinden (Madde 3.2.3) 0,1 mL ve standart Pb(II) çözeltilisinden (Madde 3.2.4) 0,1 mL çözelti alınarak toplam hacimleri su ile 50 mL'ye seyreltilerek ayrı ayrı sentetik örnek çözeltileri hazırlanmış ve pH'ları 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmıştır. Bu çözeltiler kolonlardan geçirilmeden önce, kolonlar pH'sı 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmış ultra saf su çözeltileri geçirilerek örnek çözeltilerin pH'sına şartlandırılmıştır. Daha sonra pH'sı ayarlanan sentetik örnek çözeltileri yaklaşık 1 mL/min'lık bir hızla kolonlardan geçirilmiştir. Kolonlarda tutunan iyonların geri alınması amacıyla 5 mL 1 mol/L'lik HCl çözeltisi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3'ten görüldüğü gibi en yüksek geri kazanma verimine Cd(II) için  $93 \pm 4$  ve Pb(II) için de  $98 \pm 1$  olmak üzere pH 4'te ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi kullanılarak nicel olarak zenginleştirilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 3.3. Cd ve Pb için farklı pH'lardaki geri kazanma verimi

Geri Alma çözeltilisi	pH	Cd % R <sup>a</sup> ± s	Pb % R <sup>a</sup> ± s
5 mL 1 mol/L HCl	2	79 ± 1	81 ± 3
	4	93 ± 4	98 ± 1
	6	80 ± 1	88 ± 1
	8	68 ± 4	48 ± 3
	10	68 ± 1	51 ± 3

<sup>a</sup> Dört ölçüm ortalaması

#### Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

Daha sonraki çalışmalar en yüksek geri kazanma verimine ulaşmak için yapılmıştır. Bu amaçla pH 4'te değişik derişimlerdeki HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri denenmiş ve elde edilen geri kazanma verimleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine, geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin etkisi (pH 4)

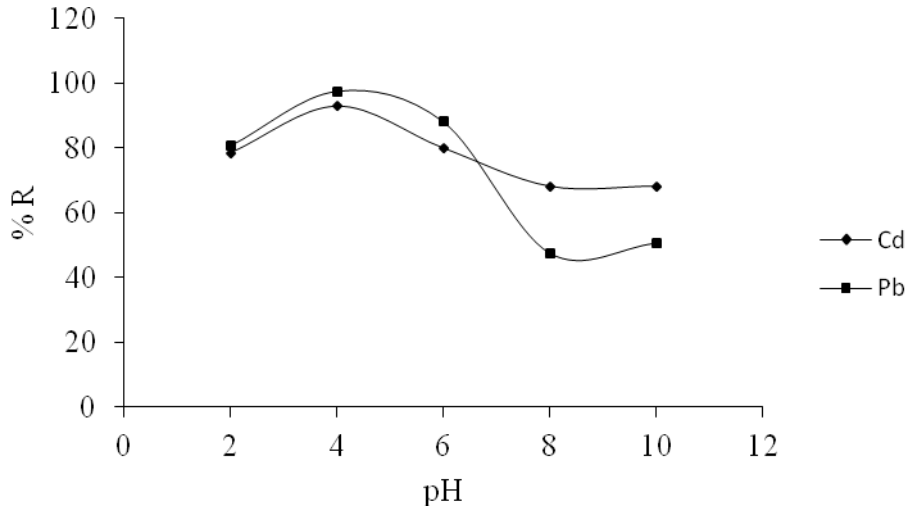
Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişimi	Cd % R <sup>a</sup> ± s	Pb % R <sup>a</sup> ± s
5 mL 2 mol/L HCl	94 ± 7	98 ± 1
5 mL 1 mol/L HCl	91 ± 2	97 ± 2
5 mL 0.5 mol/L HCl	78 ± 1	75 ± 4
5 mL 0,1 mol/L HCl	46 ± 4	38 ± 2
5 mL 2 mol/L HNO <sub>3</sub>	99 ± 1	101 ± 6
5 mL 1 mol/L HNO <sub>3</sub>	86 ± 2	82 ± 1
5 mL 0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	85 ± 1	83 ± 8
5 mL 0,1 mol/L HNO <sub>3</sub>	46 ± 4	40 ± 8

<sup>a</sup> Üç ölçüm ortalaması

pH 4'te kolonlara tutturulan Cd(II) ve Pb(II) iyonları için en yüksek geri kazanma verimlerine 5 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak ulaşıldığı Çizelge 3.4'ten görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda geri alma çözeltisinin hacmi 5 mL olarak kullanılmış ve yeterli geri kazanma verimi elde edilmesi üzerine daha büyük hacim, örneğin 10 mL denenmemiştir. Bundan sonraki çalışmalarda da geri alma çözeltisi hacmi 5 mL olarak kullanılmıştır.

Yukarıda anlatıldığı gibi pH'nın ve geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin belirlenmesinden sonra pH taraması işlemi yeniden yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Çalışmaların, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının aynı pH'da kolona tutturulabileceğini ve aynı derişimdeki nitrik asit çözeltisi kullanılarak geri alınabileceğini göstermesi üzerine, bundan sonraki çalışmalar Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının aynı çözeltden ayrılması ve zenginleştirilmesi şeklinde olmuştur.

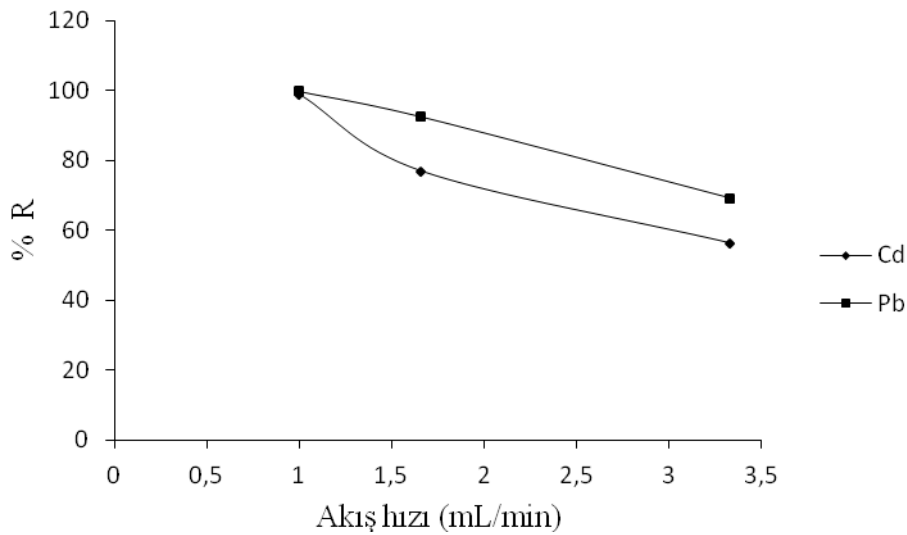


Şekil 3.2. pH'nın Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi

### 3.4.2. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Elementin kolonda tutunmasının, kolondan geçen örnek çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların geri alınma hızına bağlı olması ve ayrıca, örnek çözeltisinin akış

hızının analiz süresinin belirlenmesinde etkili bir faktör olması sebebiyle bu etki de araştırıldı. Örnek çözelti akış hızını belirlemek amacıyla pH'sı 4'e ayarlanan çözeltiler akış hızı (1-4) mL/min olacak şekilde kolonlardan geçirildi. Uygun geri alma çözeltisi kullanılarak geri alınan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının değişik hızlardaki geri kazanma verimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3'ten de görüldüğü gibi, geri kazanma veriminde 1 mL/min akış hızından sonra geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Bu sebeple, örnek çözeltisi akış hızı olarak 1 mL/min akış hızı yeterli görülmüş ve bundan sonraki deneylerde uygulanmıştır. Geri alma çözeltisinin akış hızı ise çözelti hacmi çok küçük olduğundan 1 mL/min olarak alınmış ve uygulanmıştır.

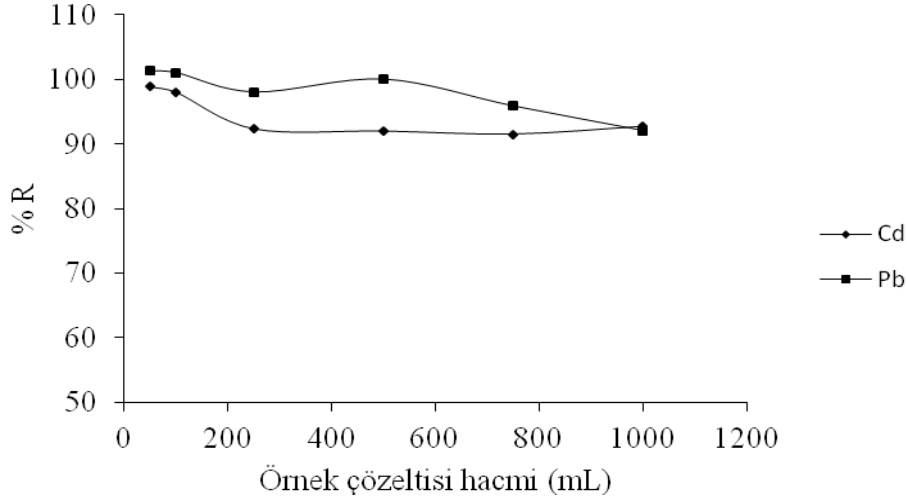


Şekil 3.3. Akış hızının Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi

### 3.4.3. Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisi

Çok düşük derişimlere sahip gerçek örnek çözeltileri ile çalışıldığında, uygulanabilir en büyük örnek çözeltisi hacminin bilinmesi önemlidir. Aynı zamanda, yüksek zenginleştirme katsayısı elde edilebilmesinde de uygulanabilir en büyük örnek çözeltisi hacminin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla, standart Cd(II) ve Pb(II) çözeltilerinden alınan 0,1 mL çözelti 50, 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL'lik ölçülü balonlara alınarak, su ile 0,2; 0,1; 0,04; 0,02 ; 0,013 ve 0,01 mg/L'lik çözeltiler

hazırlandı. Belirlenen optimum şartlarda (pH, geri alma çözeltisi ve akış hızı) hazırlanan çözeltilerin kolonlardan geçirilmesi ve tutunan iyonların geri alınarak analiz edilmesi sonucunda Şekil 3.4'te verilen sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3.4'ten görüldüğü gibi Cd(II) için 100 mL'lik örnek çözeltisi hacminden sonra geri kazanma veriminde azalma başlamış ancak çok fazla düşüş olmamıştır. 1000 mL'lik çözelti kullanıldığında bile % 92'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir. Pb(II) için ise 500 mL'lik çözelti ile % 99'un üzerinde ve 750 mL'lik çözelti ile de % 96'lık bir geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre uygulanabilir örnek çözeltisi hacmi Cd(II) için 100 mL Pb(II) için ise 750 mL'dir yani 0,1 mg/L'lik Cd(II) ve 0,013 mg/L'lik Pb(II) çözeltisinde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonları geliştirilen yöntemle zenginleştirilerek tayin edilebilecektir.



Şekil 3.4. Örnek çözeltisi hacminin Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine etkisi

#### 3.4.4. Yabancı iyonların geri kazanma verimine etkisi (girişim etkisi)

Su örneklerinde çok bulunan  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  gibi alkali metal iyonları ile  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi toprak alkali metal iyonları ve Fe, Ni, Co, Cr ve Mn gibi bazı eser elementlerin Cd(II) ve Pb(II)'nin zenginleştirilmesine etkileri incelendi. Bu amaçla standart Cd(II) ve Pb(II) çözeltilerinden alınan 0,1'er mL çözeltiye etkisi incelenen iyonlardan 10 ve 100 kat derişimde olacak şekilde ilave yapılarak hazırlanan çözeltilere geliştirilen



yöntem uygulanmıştır. Yabancı iyonların analiz elementinin 100 katı derişimde olmaları durumunda bile geri kazanma veriminde bir azalma olmaması (Çizelge 3.5.) nedeniyle daha üst derişimler çalışılmamıştır.

Çizelge 3.5. Cd(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimine farklı elementlerin girişim etkisi

Girişim Etkisi İncelenen İyon,	Derişim (mg/L)	Cd % R <sup>a</sup> ± s	Pb % R <sup>a</sup> ± s
Na <sup>+</sup>	20	103 ± 1	98 ± 4
K <sup>+</sup>	20	100 ± 2	98 ± 2
Mg <sup>2+</sup>	20	102 ± 1	98 ± 4
Ca <sup>2+</sup>	20	103 ± 1	101 ± 4
Fe <sup>3+</sup>	20	101 ± 2	98 ± 4
Ni <sup>2+</sup>	20	103 ± 1	92 ± 1
Co <sup>2+</sup>	20	102 ± 1	99 ± 4
Cr <sup>3+</sup>	20	104 ± 1	97 ± 1
Mn <sup>2+</sup>	20	105 ± 1	99 ± 1

<sup>a</sup> Üç ölçüm ortalaması

### 3.4.5. Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda Cd(II) ve Pb(II) için kesinlik, doğruluk, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir.

#### Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için 50 mL 0,2 mg/L'lik Cd(II) ve 50 mL 0,2 mg/L'lik Pb(II) çözeltileri hazırlandı. Tanık çözelti olarak kullanılmak üzere hazırlanan bu çözeltilerin pH'sı 4'e ayarlandı ve kolonlardan geçirildi. Kolonda tutulan iyonlar 50 mL'lik geri alma çözeltileri kullanılarak geri alındı yani zenginleştirme yapılmadan analiz edildi. Tayin için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun denklemi Cd(II) için  $A=0,31005C+0,00293$  ve Pb(II) için de  $A=0,04482C+0,00417$ 'dir. Burada A: absorbans, C: derişim (mg/L)'dir. Tanık örnek

çözeltisi sinyallerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD)  $3s_b/m$  bağıntısı ile hesaplanmıştır. Burada,  $s_b$ : tanık deney çözeltisinin standart sapması (N=18), m: kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı da (LOQ)  $10s_b/m$  bağıntısıyla hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı ise hesaplanan LOD değerlerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile, analitik tayin sınırı da hesaplanan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Cd(II) ve Pb(II)'nin Amberlyst 15 reçinesi ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler

Değişkenler	Değer	
	Cd(II)	Pb(II)
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), $\mu\text{g/L}$ (N=18)	4,5	19,0
Analitik gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,23 (4,5/20)	0,13 (19,0/150)
Tayin sınırı (LOQ), $\mu\text{g/L}$ (N=18)	15,0	63,4
Analitik tayin sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	0,75 (15,0/20)	0,42 (63,4/150)

Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı ise AAS üretici firmasının önerdiği değer olarak alınmıştır. Çalışma aralığı Cd(II) için  $15,0 \mu\text{g/L} - 5000 \mu\text{g/L}$ , Pb(II) için de  $63,4 \mu\text{g/L} - 5000 \mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur.

### Keskinlik

Geri kazanma veriminin belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 4, geri alma çözeltisi: 5 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  çözeltisi, akış hızı: 1 mL/min) keskinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondan sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve rejenerasyon çözeltisi geçirilerek oluşturulan çevrim 8 kez tekrarlanmıştır. Geri alma

çözeltisindeki Cd(II) ve Pb(II) iyonları alevli AAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Cd(II) ve Pb(II) iyonları için elde edilen ortalama geri kazanma veriminin bağıl standart sapması hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 . Optimum şartlarda geri kazanma veriminin kesinliği

iyon	% $R \pm ts / \sqrt{N}$ % 95 güvenle	% Bağıl standart sapma, $(s/\bar{x}).100$	Ölçüm sayısı
Cd	104 ± 1	1,4	8
Pb	102 ± 2	3,7	8

#### Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla, bir belgeli referans madde olan CWW-TM-D atık su örneği kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) analizi yapılmıştır. Ayrıca Ankara şebeke suyu ile Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü kaynak suyu gibi örnek çözeltileri kullanılarak da Cd(II) ve Pb(II) içerikleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Değerlerin çok düşük olması nedeniyle bu çözeltilere Cd(II) ve Pb(II) iyonları katılarak, katkılı gerçek örnek çözelti analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.8. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneğinde Cd(II) ve Pb(II) tayini (su hacmi: 50 mL)

Örnek	Bulunan değer <sup>a</sup> $\bar{x} \pm ts / \sqrt{N}$		Belgeli değer		Bağıl hata %	
	Cd(II) µg/mL	Pb(II) µg/mL	Cd(II) µg/mL	Pb(II) µg/mL	Cd(II)	Pb(II)
CWW-TM-D	25,7±0,2	102,7±0,1	25±0,3	100±1	+ 2,8	+ 2,7

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde üç ölçümün ortalamasıdır.

Çizelge 3.9. Su örneklerinde Cd(II) ve Pb(II) tayini (su hacmi: 50 mL)

Örnek	Eklenen		Bulunan <sup>a</sup>		Bağlı hata, %	
	Cd(II) µg/mL	Pb(II) µg/mL	Cd(II) µg/mL	Pb(II) µg/mL	Cd(II)	Pb(II)
Ankara Şebeke Suyu	-	-	0,020	0,070	-	-
	0,500	2,000	0,531	2,053	+ 2,1	- 0,8
	1,000	4,000	1,022	4,183	+ 0,2	+ 2,8
MTA Kaynak Suyu	-	-	TE	TE	-	-
	0,500	2,000	0,522	2,120	+ 4,4	+ 6,0
	1,000	4,000	1,014	4,027	+ 1,4	- 0,7

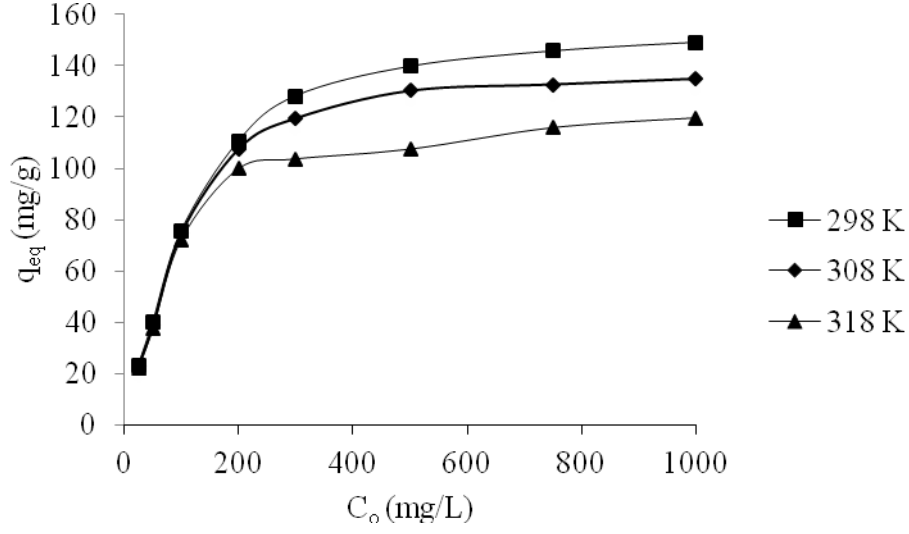
<sup>a</sup> Üç ölçümün ortalamasıdır.

TE: Tayin edilemedi

### 3.4.6. Adsorpsiyon çalışmaları

#### Adsorpsiyon izotermeleri

Cd(II)'nin başlangıç derişiminin adsorpsiyona olan etkisini belirlemek amacıyla, 1000 mg/L'lik stok Cd(II) (Madde 3.2.1) çözeltisinden seyreltme yoluyla 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L'lik 50 mL çözeltiler hazırlandı. 100 mL'lik erlenlere alınan bu çözeltilerin pH'ları 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri kullanılarak pH 4'e ayarlandı. Daha sonra bu çözeltilere 0,05 g Amberlyst 15 reçinesi ilave edildi. Hazırlanan bu çözeltiler çalkalamalı su banyosunda 298 K, 308 K ve 318 K'de 150 rpm çalkalama hızında 120 dakika çalkalandı. Çözeltide bulunan reçine süzülerek sulu fazdan ayrıldı, sulu fazda tutunmadan kalan Cd(II) iyonlarının derişimi gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra alevli AAS ile tayin edildi. Madde 2.1.7'de verilen Eş. 2.5 kullanılarak 1 g adsorbanda dengede tutunan Cd(II) derişimi hesaplandı ( $q_{eq}$ ). Hesaplanan  $q_{eq}$  değerlerinin başlangıç derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon profilleri elde edildi (Şekil 3.5).

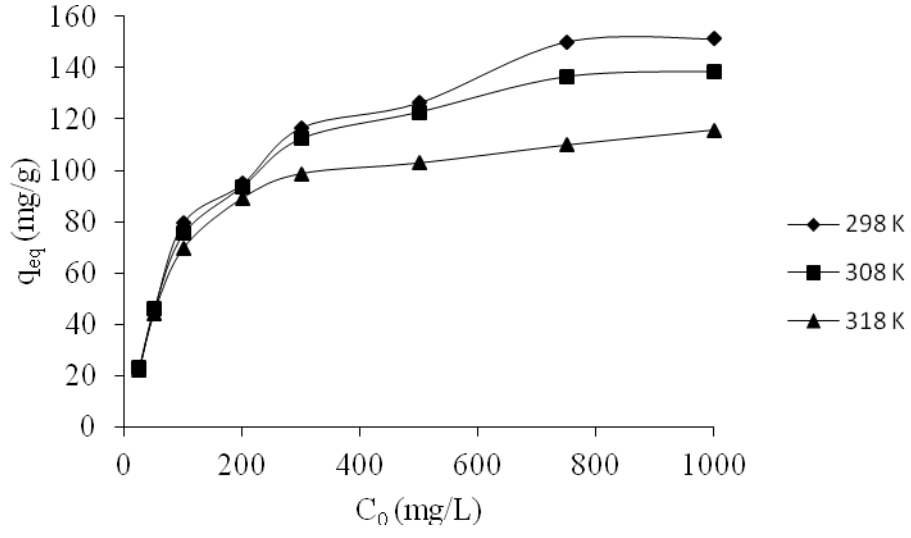


Şekil 3.5. Değişik sıcaklıklarda Cd(II) için adsorpsiyon profilleri

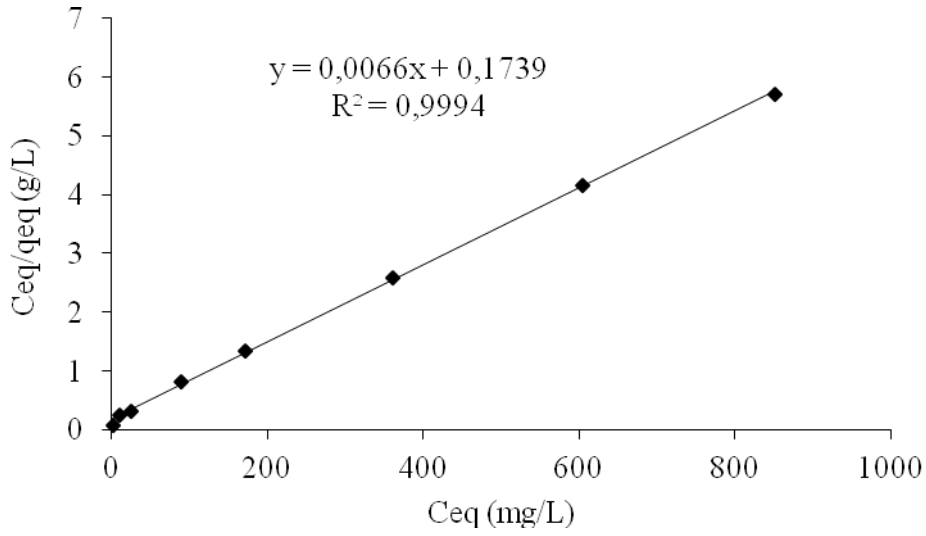
Ölçümler sonucunda, 1,0 g adsorban kullanılarak bulunan en yüksek  $q_{eq}$  (mg/g) değeri, adsorbanın deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesini ( $q_{den}$ , mg/g) vermektedir.

1000 mg/L'lik stok Pb(II) çözeltisi (Madde 3.2.2) kullanılarak 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L'lik 50 mL Pb(II) çözeltileri hazırlandı ve yukarıda anlatılan aynı işlemler uygulanarak Pb(II) için de adsorpsiyon profilleri elde edildi (Şekil 3.6).

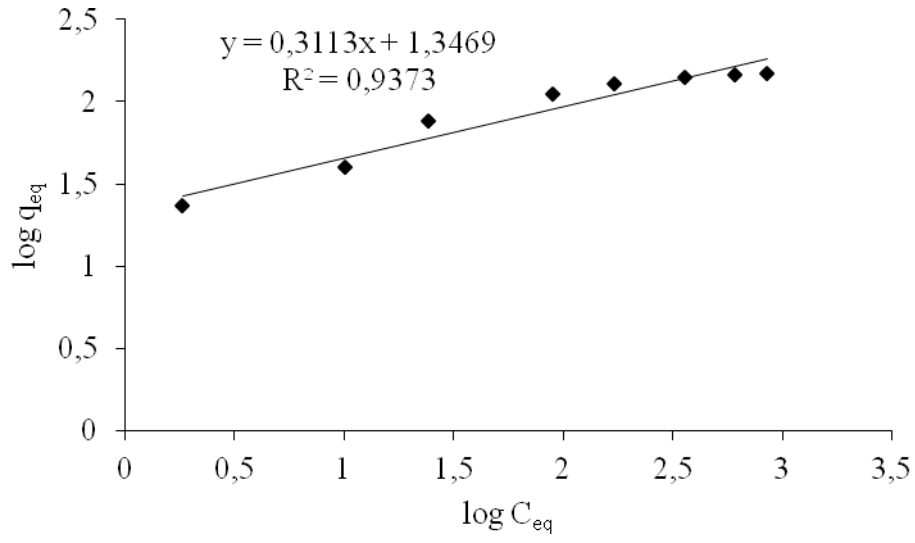
Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi yüzeyindeki adsorpsiyonunun hangi izoterm modeline uygun olduğunu bulmak amacıyla hesaplanan  $q_{eq}$  değerleri Madde 2.2'de verilen Eş. 2.7 ve Eş. 2.8'e göre grafiğe geçirildi. 298 K sıcaklıkta Cd(II) ve Pb(II) için elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri Cd(II) için Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de, Pb(II) için de Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.



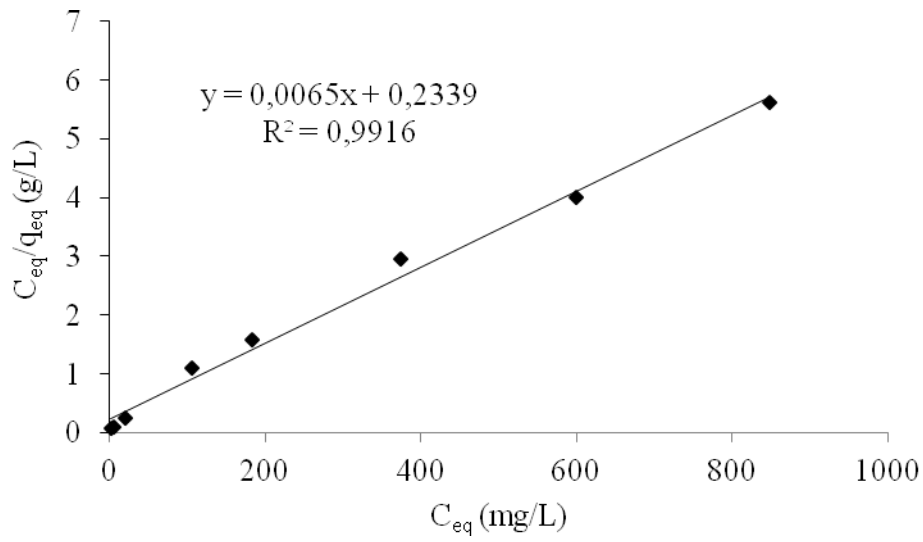
Şekil 3.6. Değişik sıcaklıklarda Pb(II) için adsorpsiyon profilleri



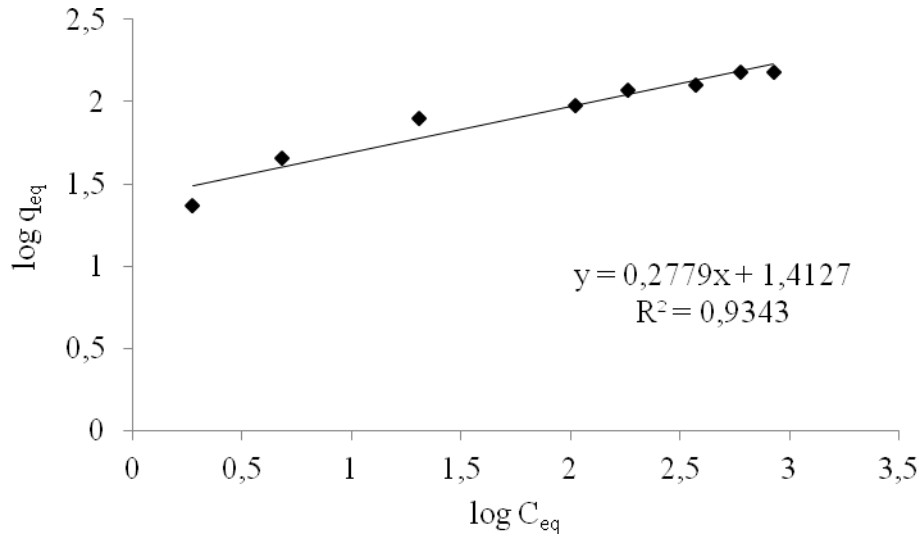
Şekil 3.7. 298 K'de Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi



Şekil 3.8. 298 K’de Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi



Şekil 3.9. 298 K’de Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi



Şekil 3.10. 298 K’de Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi

298 K, 308 K ve 318 K’de elde edilen adsorpsiyon verileriyle oluşturulan grafikler yardımıyla Cd(II) ve Pb(II) iyonları için Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’den görüldüğü gibi farklı üç sıcaklıkta (298 K, 308 K ve 318 K) Cd(II) ve Pb(II) iyonları için Langmuir izoterm modelleri kullanılarak elde edilen  $R^2$  değerleri Freundlich izoterm modelinden elde edilen değerlerden çok daha iyidir. Ayrıca Langmuir modelinden bulunan kapasite değerleri ( $q_m$ ) de her iki iyon için deneysel değerlere yakındır. Bu nedenle, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir.

Ayrıca, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğunu belirlemek için kullanılan  $R_L$  terimi, üç farklı sıcaklık ve bütün başlangıç derişimleri için Eş.2.11’e göre Cd (II) ve Pb(II) iyonları için hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin tamamının 0 ile 1 arasında olması nedeniyle, adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesinden sonra, Cd(II) ve Pb(II) iyonları için deneysel olarak üç farklı sıcaklıkta elde edilen veriler, D-R izoterm modeline



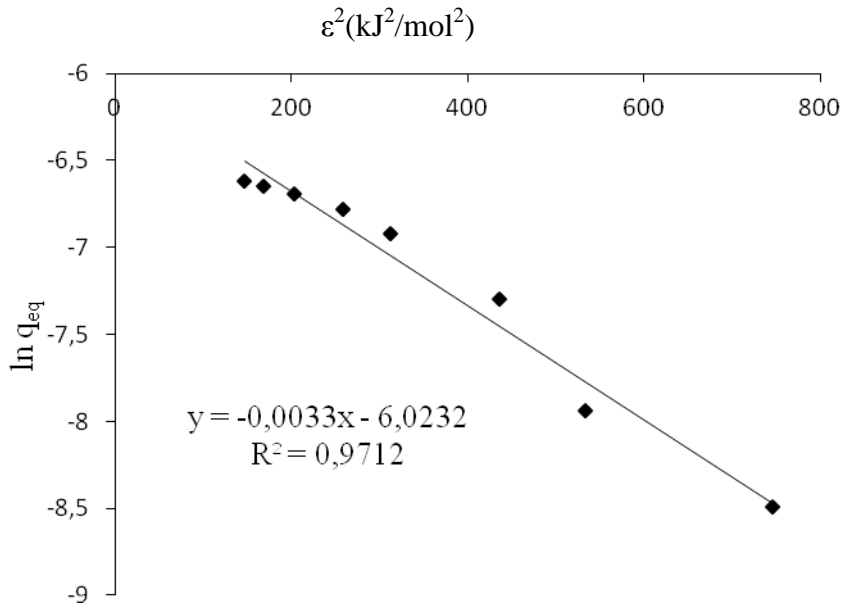
uygulanarak adsorpsiyonun tipi yani fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı araştırıldı. Bu amaçla, 298 K, 308 K ve 318 K'de gerçekleşen adsorpsiyona ilişkin  $\ln q_{eq}$  değerleri  $\varepsilon^2$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek doğrusallaştırılmış D-R izotermi elde edildi. 298 K'de elde edilenler izotermi Cd(II) için Şekil 3.11 ve Pb(II) için de Şekil 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Cd(II) için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler

Sıcaklık K	q <sub>den</sub> mg/g	Langmuir Modeli			Freundlich Modeli			D-R Modeli	
		q <sub>m</sub> mg/g	K <sub>L</sub> L/mg	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> mg/g	n	R <sup>2</sup>	E kJ/mol	q <sub>m</sub> mg/g
298	149	152	0,038	0,9994	22,2	3,21	0,9373	12,31	273
308	135	137	0,045	0,9997	21,9	3,33	0,9179	12,91	247
318	120	121	0,039	0,9985	20,3	3,67	0,8923	13,36	213

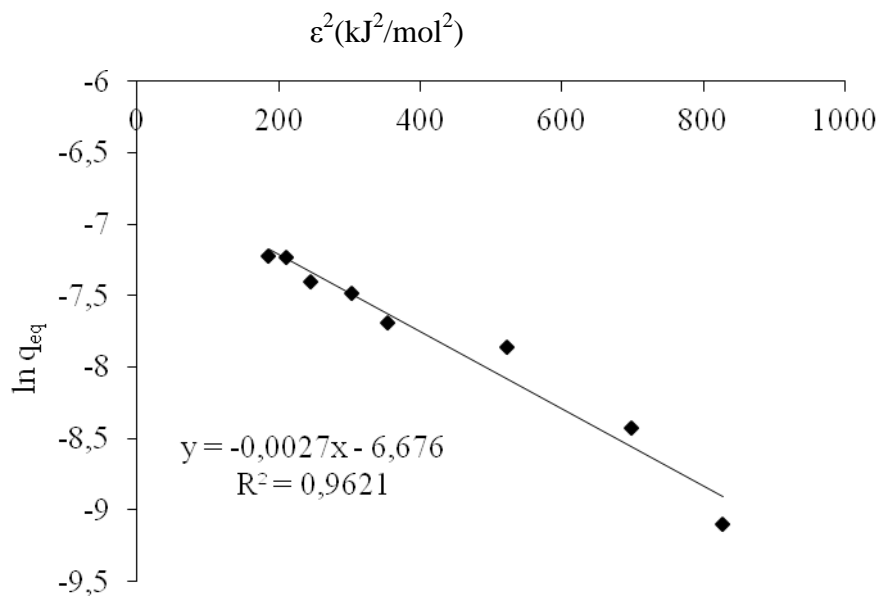
Çizelge 3.11. Pb(II) için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler

Sıcaklık K	q <sub>den</sub> mg/g	Langmuir Modeli			Freundlich Modeli			D-R Modeli	
		q <sub>m</sub> mg/g	K <sub>L</sub> L/mg	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> mg/g	n	R <sup>2</sup>	E kJ/mol	q <sub>m</sub> mg/g
298	152	154	0,028	0,9916	25,9	3,60	0,9343	13,61	261
308	139	141	0,034	0,9961	26,2	3,78	0,9273	14,43	236
318	116	116	0,040	0,9975	24,0	3,99	0,8950	15,08	197



Şekil 3.11. 298 K’de Cd (II) iyonları için doğrusallaştırılmış D-R izotermi

Doğrusallaştırılmış D-R izotermelerinin eğiminden  $\beta$ , kesim noktasından da  $q_m$  değerleri hesaplandı. Eş. 2.10’a göre bulunan E değerlerinin yaklaşık 16 kJ/mol’den daha düşük değerde olması (Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11) adsorpsiyonun Cd(II) ve Pb(II) iyonları için kimyasal yani iyon değişimi olduğunu göstermektedir.

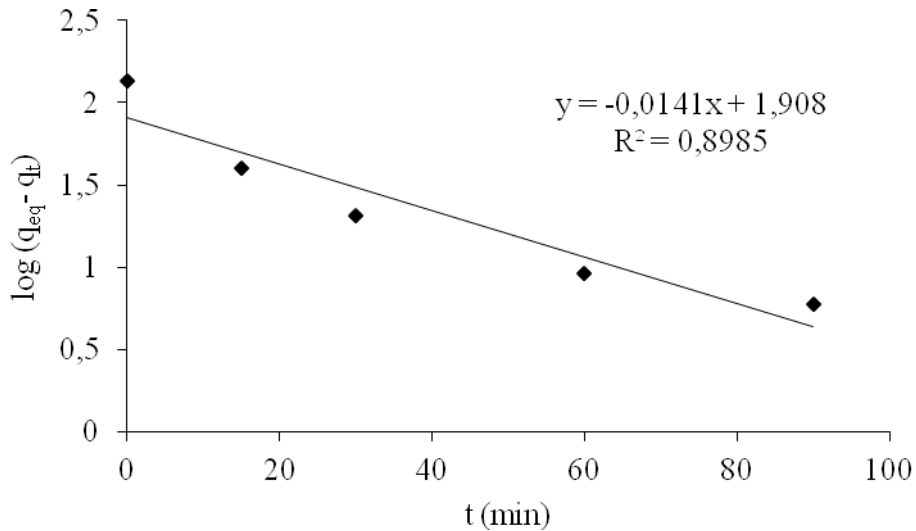


Şekil 3.12. 298 K’de Pb(II) iyonları için doğrusallaştırılmış D-R izotermi

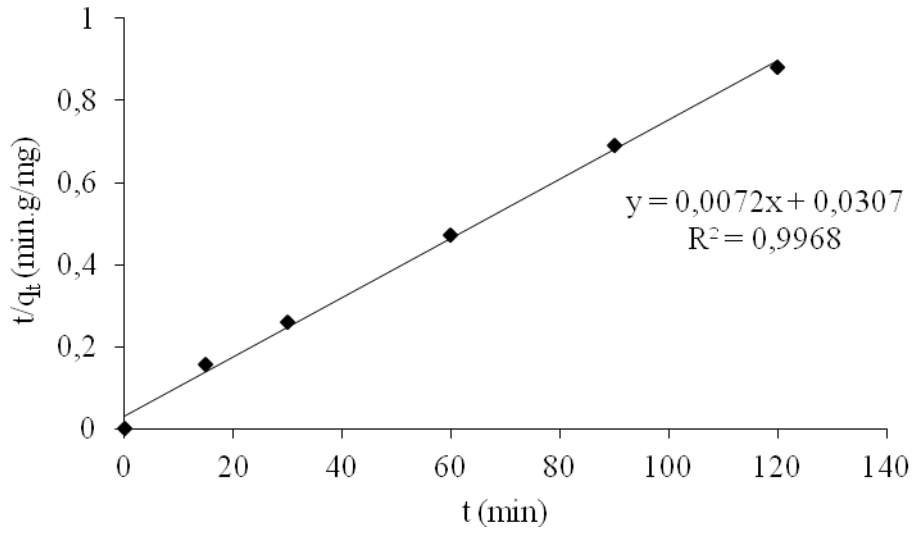
### Adsorpsiyon kinetiği

Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyonun kinetiğini incelemek amacıyla adsorpsiyon tepkime derecesinin belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla başlangıç derişiminin etkisinin araştırılması çalışmaları incelenerek, yaklaşık 400 mg/L başlangıç derişiminin de dengeye ulaşıldığı kabul edildi (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Bundan sonraki çalışmalar 0,05 g Amberlyst 15 reçinesi içeren 400 mg/L'lik 50 mL Cd(II) çözeltilerinin 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 min 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalanması şeklinde oldu. Bu çalışmalar üçer defa 298 K, 308 K ve 318 K'de tekrarlandı. Çözeltilerde bulunan reçine süzülerek, tutunmadan çözeltide kalan Cd(II) derişimi gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen veriler Lagergren birinci derece (Eş.2.12), yalancı ikinci derece (Eş.2.13) ve ikinci derece hız eşitliklerine (Eş.2.14) yerleştirilerek grafikler oluşturuldu.

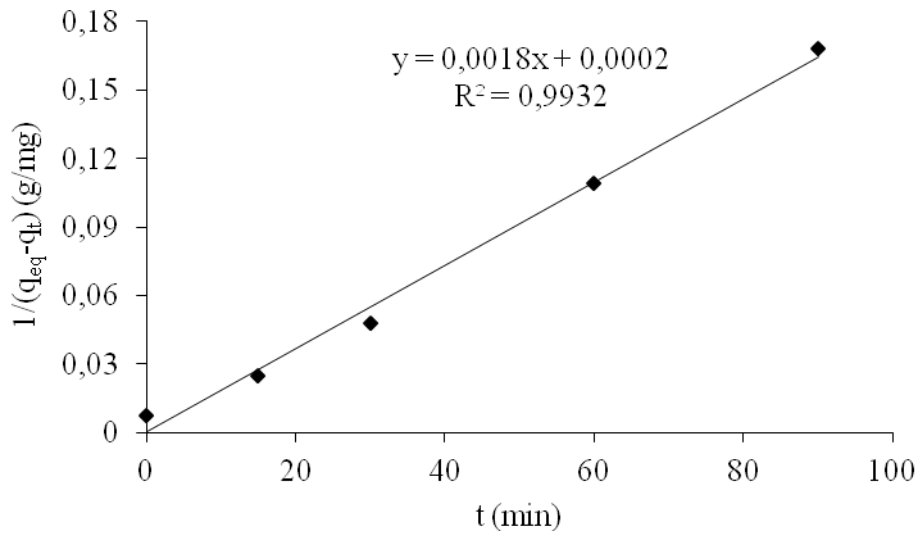
298 K'de elde edilen bu grafik örnekleri Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.13. 298 K'de Cd(II) iyonları için  $\log(q_{eq} - q_t)$ 'nin zamanla değişimi

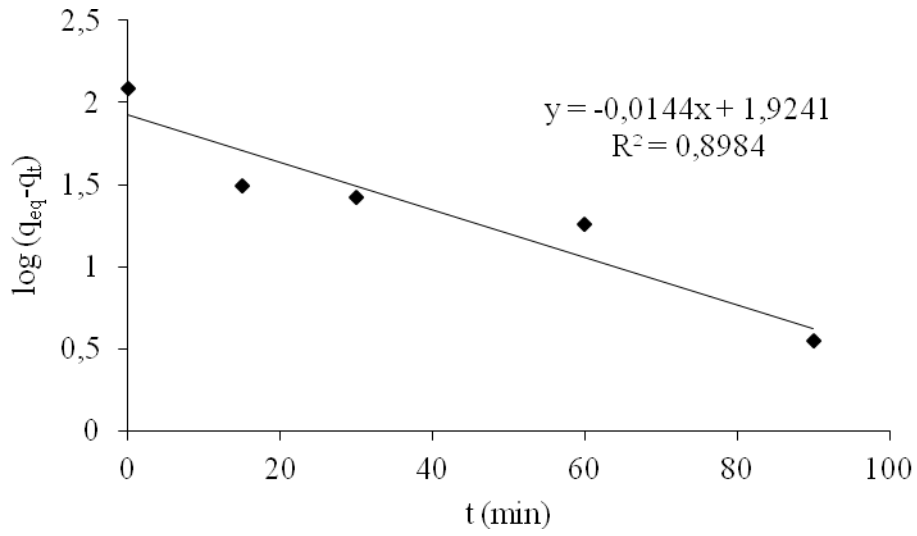


Şekil 3.14. 298 K'de Cd(II) iyonları için  $t/q_t$  nin zamanla değişimi

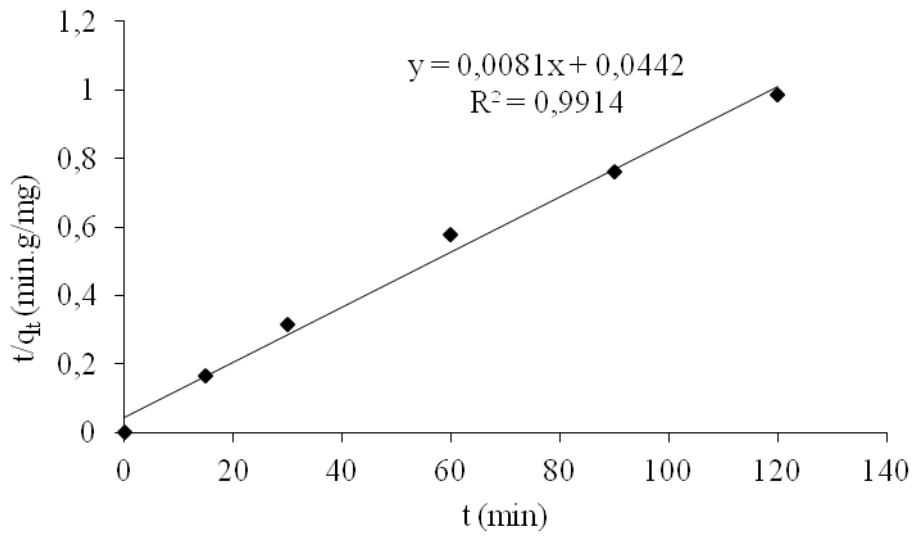


Şekil 3.15. 298 K'de Cd(II) iyonları için  $1/(q_{eq}-q_t)$ 'nin zamanla değişimi

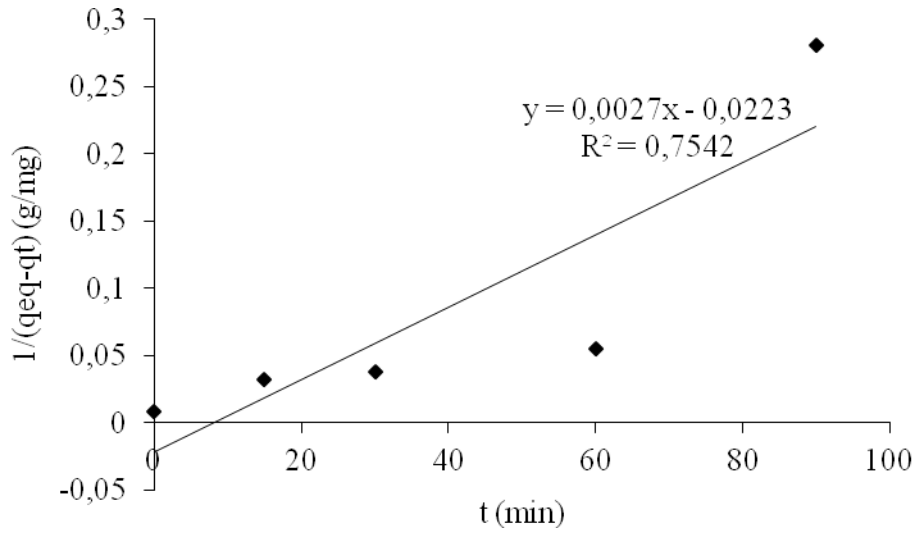
Aynı çalışmalar 0,05 g Amberlyst 15 reçinesi içeren 400 mg/L'lik 50 mL Pb(II) çözeltileri kullanılarak aynı koşullarda tekrarlandı. Elde edilen veriler Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.16. 298 K’de Pb(II) iyonları için  $\log(q_{eq} - q_t)$ ’nin zamanla değişimi



Şekil 3.17. 298 K’de Pb(II) iyonları için  $t/q_t$  nin zamanla değişimi



Şekil 3.18. 298 K’de Pb(II) iyonları için  $1/(q_{eq}-q_t)$ ’nin zamanla değişimi

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde en uygun kinetik modelin Cd(II) ve Pb(II) iyonları için yalancı ikinci derece hız kinetiği olduğu korelasyon katsayıları karşılaştırılarak (en yüksek  $R^2$  değeri) belirlendi. Benzer sonuçlar çalışılan diğer sıcaklıklar için de elde edilmiş ve bu değerler Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13’te verilmiştir.

Çizelge 3.12. Cd(II) için Lagergren parametreleri

Sıcaklık K	1.derece kinetiği			Yalancı 2. Derece kinetiği			2. derece kinetiği		
	q <sub>e</sub> mg/g	k <sub>1</sub> 1/min	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	k <sub>2</sub> g/min.mg	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	k g/min.mg	R <sup>2</sup>
298	80,9	0,0324	0,8985	138,9	1,69x10 <sup>-3</sup>	0,9968	500,0	0,0018	0,9932
308	75,6	0,0373	0,9177	125,0	1,97x10 <sup>-3</sup>	0,9971	95,2	0,0030	0,9839
318	57,7	0,0318	0,8713	103,1	2,41x10 <sup>-3</sup>	0,9967	416,7	0,0024	0,9678

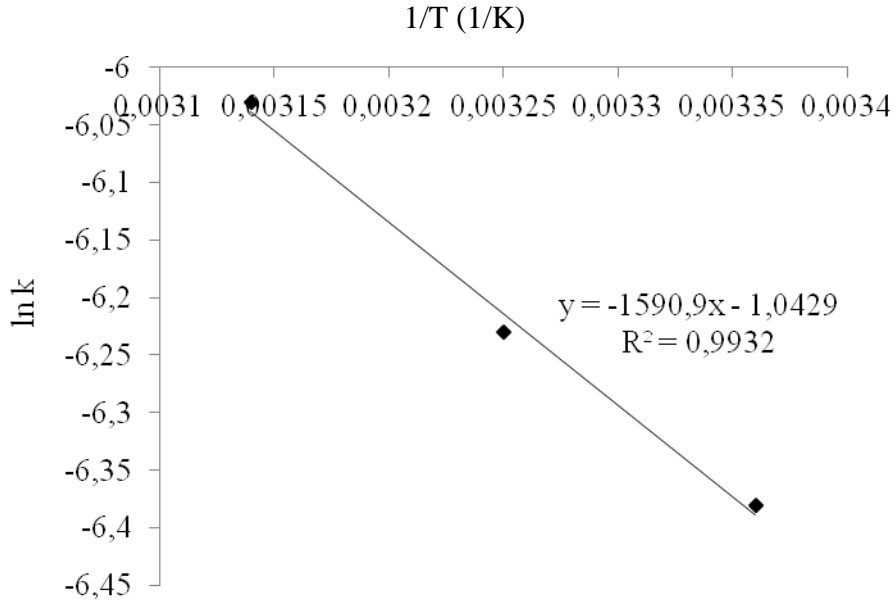
Çizelge 3.13. Pb(II) için Lagergren parametreleri

Sıcaklık K	1.derece kinetiği			Yalancı 2. Derece kinetiği			2. derece kinetiği		
	q <sub>e</sub> mg/g	k <sub>1</sub> 1/min	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	k <sub>2</sub> g/min.mg	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> mg/g	k g/min.mg	R <sup>2</sup>
298	84,0	0,033	0,8984	123,5	1,48x10 <sup>-3</sup>	0,9914	45,1	0,0027	0,7538
308	78,6	0,033	0,8796	120,5	1,66x10 <sup>-3</sup>	0,9920	40,8	0,0030	0,7414
318	63,4	0,030	0,9002	101,0	1,93x10 <sup>-3</sup>	0,9932	147	0,0023	0,8443

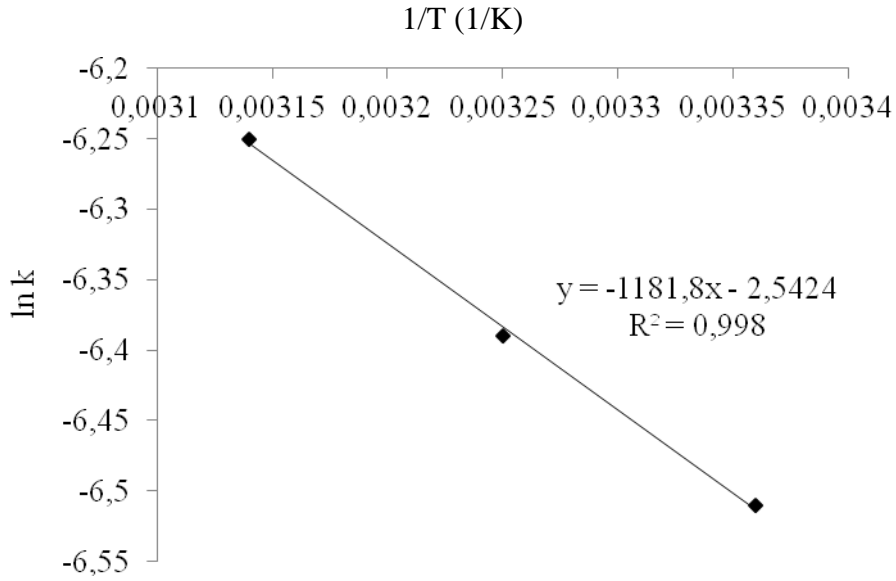


### Aktivasyon enerjisinin bulunması

Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi üzerinde tutunmasına ilişkin iyon değişimi tepkimesinin hız kinetiği yalancı ikinci derece kinetiği olarak belirlendikten sonra, tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu amaçla, üç farklı sıcaklıkta yalancı ikinci derece kinetiğine göre Cd(II) ve Pb(II) iyonları için elde edilen hız sabitleri Eş.2.15 kullanılarak  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi ve Cd(II) için Şekil 3.19, Pb(II) için de Şekil 3.20 oluşturuldu. Elde edilen doğruların eğiminden Cd(II) ve Pb(II) iyonları için aktivasyon enerjisi  $E_a$  hesaplandı. Bulunan değer Cd(II) için Çizelge 3.14'de, Pb(II) için de Çizelge 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.19. Cd(II) için  $\ln k$ 'nın  $1/T$  ile değişimi

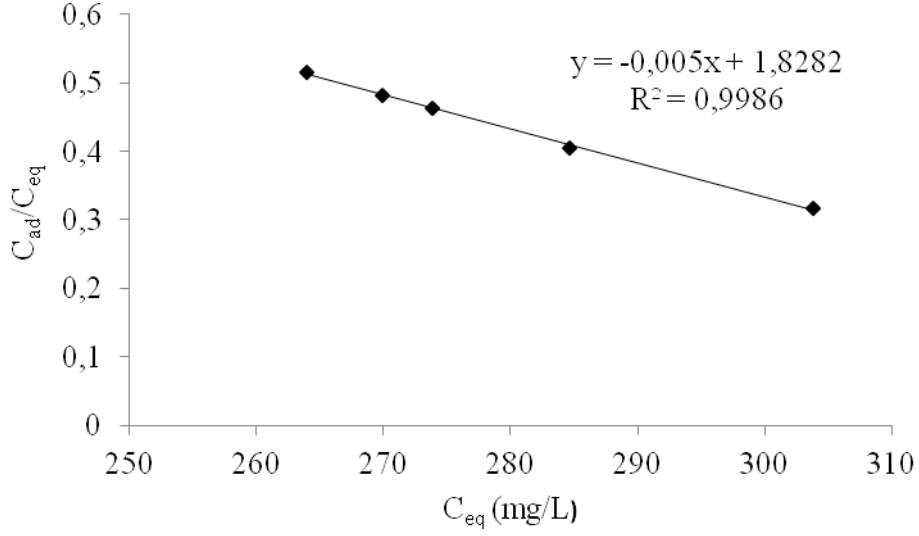


Şekil 3.20. Pb(II) için  $\ln k$ 'nın  $1/T$  ile değişimi

### 3.4.7. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi

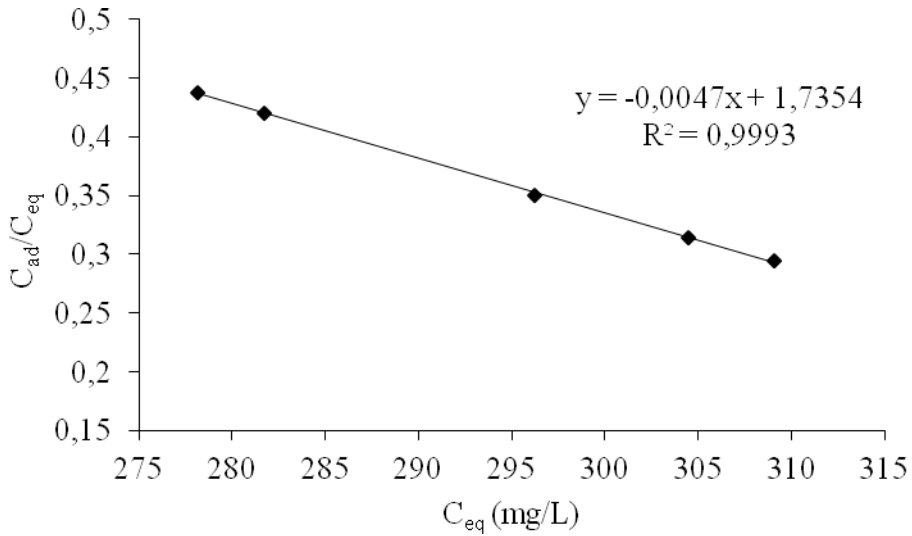
#### Denge sabitinin bulunması

Denge sabitinin bulunması için 0,05 g Amberlyst 15 içeren 400 mg/L'lik 50 mL Cd(II) ve Pb(II) çözeltilerinin 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 min 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalanması sonucunda elde edilen değerler Eş. 2.17'de yerine konularak derişime bağlı denge sabitleri hesaplandı. Bu çalışmalar 298 K, 308 K ve 318 K'de üç defa tekrarlandı. Hesaplanan derişime bağlı denge sabitleri elde edildikleri sıcaklıkta çözeltide tutunmadan kalan Cd(II) ve Pb(II) derişimine karşı grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından termodinamik denge sabitleri bulundu. 298 K'de Cd(II) ve Pb(II) için elde edilen değerlerle oluşturulan grafikler sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Cd(II) için  $C_{ad}/C_{eq}$ 'nin  $C_{eq}$  ile değişimi

Şekil 3.21'ten görüldüğü gibi 298 K'de Cd(II) için termodinamik denge sabiti 1,8'dir. Diğer sıcaklıklar için de elde edilen veriler grafiğe geçirilmiş ve kesim noktalarından 308 K ve 318 K'de termodinamik denge sabitleri sırasıyla 1,7 ve 1,6 olarak bulunmuştur. Pb(II) için termodinamik denge sabitinin Şekil 3.22'den 1,7 olduğu görülmektedir. 308 K ve 318 K'de bulunan değerler ise 1,7 ve 1,6'dır.



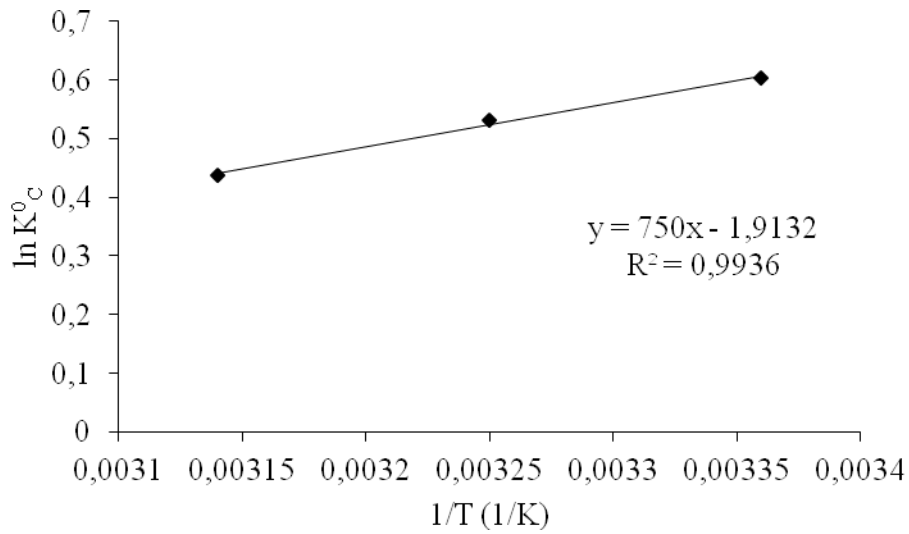
Şekil 3.22. Pb(II) için  $C_{ad}/C_{eq}$ 'nin  $C_{eq}$  ile değişimi

### Gibbs serbest enerjisinin hesaplanması

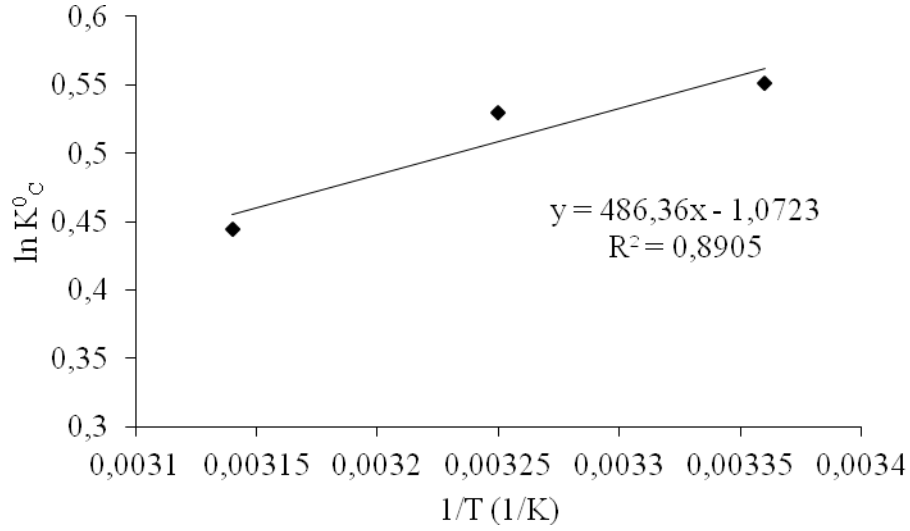
Gibbs serbest enerjisinin işareti iyon değişimi tepkimesinin kendiliğinden olup olmayacağını göstermektedir. Bu amaçla elde edilen denge sabiti değerleri Eş. 2.18'de yerine konularak 298 K, 308 K ve 318 K'deki serbest enerji değerleri hesaplandı ve Cd(II) için Çizelge 3.14 ve Pb(II) için de Çizelge 3.15'te verildi. Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15'ten görüldüğü gibi serbest enerji değerleri eksi işaretlidir. Bu da tepkimelerin kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

### Entalpi ve entropi değerinin bulunması

Cd(II) ve Pb(II)'nin Amberlyst 15 reçinesinde tutunmasına ilişkin entalpi ve entropi değerlerini bulabilmek için elde edilen termodinamik denge sabitlerinin logaritması Eş. 2.19 kullanılarak  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.22 ve Şekil 3.23). Elde edilen doğruların eğiminden entalpi, kesim noktasından da entropi değerleri hesaplandı. Hesaplanan entalpi ve entropi değeri Cd(II) için Çizelge 3.14 ve Pb(II) için de Çizelge 3.15'te verildi.



Şekil 3.23. Cd(II) iyonları için  $\ln K_C^0$  nin  $1/T$  ile değişimi



Şekil 3.24. Pb(II) iyonları için  $\ln K_C^0$  nin  $1/T$  ile değişimi

Çizelge 3.14. Cd(II)'nin Amberlyst 15 reçinesinde adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik sabitler

Sıcaklık K	$K_C^0$	$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ J/mol.K	$E_a$ kJ/mol
298	1,8	- 1,5	- 6,2	- 16	13
308	1,7	- 1,4			
318	1,6	- 1,2			

Çizelge 3.15. Pb(II)'nin Amberlyst 15 reçinesinde adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik sabitler

Sıcaklık K	$K_C^0$	$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ J/mol.K	$E_a$ kJ/mol
298	1,7	- 1,4	- 4,1	- 8,9	9,8
308	1,7	- 1,4			
318	1,6	- 1,2			

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), eser element analizlerinde, numunenin çözelti olduğu veya çözelti haline getirilebildiği birçok durumda yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu sebeple atık sularda ve çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin tayininde de kullanılmaktadır. Ancak bu element derişimlerinin AAS'nin tayin sınırının altında olması doğrudan tayinlerinin duyarlı bir şekilde yapılmasını engellemektedir. Ayrıca ortamda bulunabilecek diğer türlerin bozucu etkileri nedeniyle de doğru tayin yapılması mümkün olmamaktadır.

Girişimi önlemenin ve analiz elementini tayin edilebilecek derişime getirmenin bir yolu, girişim yapan bileşenler ile tayin elementini iyon değiştirme, özütleme, adsorpsiyon gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile birbirinden ayırmak ve tayin elementini bizce bileşimi bilinen bir ortama almaktır.

Bu çalışmada ortam etkilerini gidermek ve tayin elementlerinin miktarını alevli AAS'nin tayin sınırına getirmek için, ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak iyon değişimi tekniği, iyon değiştirici reçine olarak da Amberlyst 15 kopolimeri kullanılmıştır.

Çalışmalarda kolon tekniği uygulanmış ve iç çapı 1 cm olan kolonlar kullanılmıştır. Örnek çözeltileri kolonlardan (1-4) mL/min hızlarda geçirilmiş ancak en uygun hız olarak 1 mL/min bulunmuştur. Daha yüksek hızlarda geri kazanma veriminde azalma gözlenmiştir. Çözeltinin reçine yüzeyinden hızla geçirilmesi durumunda, reçine yüzeyindeki iyonlarla çözeltideki iyonların yer değiştirebilmesi için yeterli sürenin tanınmaması yani iyon değişimi tepkimesinin tam olarak gerçekleşmemesi sözkonusu olmakta, bu da geri kazanma veriminde azalmaya neden olmaktadır. Çözeltinin reçine yüzeyinden çok yavaş geçirilmesi de iyon değişimi tepkimesinin kinetiğini etkilemekte ve deney süresinin uzamasına neden olmaktadır. Bu nedenle çözelti akış hızı deneysel olarak bulunmuştur.

Zenginleştirme işlemlerinde en düşük hacimde geri alma çözeltisinin kullanılması amaçlandığından, en az reçine kullanımıyla en yüksek geri kazanma verimine ulaşılması önemlidir. Bu çalışmada daha önce yaptığımız çalışmalarımızda belirlediğimiz üzere 0,3 g reçine kullanımı uygun görülmüş ve yeterli geri kazanma veriminin elde edilmesi üzerine çalışmalara 0,3 g reçine ile devam edilmiştir.

Ortamda bulunan iyonların reçine üzerine tutunmasında pH'nın önemi çok büyüktür. Çünkü iyonlar pH'ya bağlı olarak farklı türlerde bulunabilir veya hidroksitleri halinde çökebilir. Örneğin, Pb(II) iyonlarının pH 7'den sonra Pb(OH)<sub>2</sub> şeklinde çözüldüğü gibi. Ayrıca Amberlyst 15 reçinesinin yüzeyinde sitiren divinilbenzen kopolimerinde bulunan –SO<sub>3</sub>H fonksiyonel gruplarının da pH'ya bağlı olarak deproton olmaları mümkündür. Sonuç olarak Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorban yüzeyinde tutunmasının gerçekleştiği pH araştırıldı ve deneysel olarak belirlendi. pH'ları 2-10 arasında ayarlanan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren çözeltiler kolonlardan geçirildi, iyonların pH 4'te % 100'e yakın bir verimle adsorban yüzeyine tutunması üzerine zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiş oldu. Eser element analizlerinde doğrudan tayin edilmesi mümkün olmayan bir türün bir adsorban yüzeyine tutturularak çözelti ortamından uzaklaştırılması önemli olduğu kadar, adsorban yüzeyinden geri alınarak daha küçük bir hacimde toplanıp tayin edilebilir bir derişime getirilmesi de o kadar önemlidir. Bu çalışmada da adsorban yüzeyine tutturulan iyonların geri alınabilmesi için geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi araştırılmıştır. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının reçine yüzeyinde bulunan –SO<sub>3</sub>H fonksiyonel gruplarının protonları yerine geçerek tutunmanın gerçekleştiği düşünüldüğünden, geri alma çözeltisi olarak HCl ve HNO<sub>3</sub> gibi kuvvetli asitler denenmiştir. Yüksek derişimdeki bu asitlerin polimer yüzeyine yeniden proton sağlayacağı ve tepkimenin ters yönde gerçekleşmesi sırasında tutunan iyonlarında yüzeyden ayrılacağı düşünülmüştür. Elde edilen sonuçlar bunu doğrulamış ve 5 mL 2 mol/L'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak Cd(II) için 99 ± 1 ve Pb(II) için de 101 ± 6'lık geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Her iki iyonun da pH 4'te adsorban yüzeyine tutunması, aynı miktar ve derişimdeki geri alma çözeltisi kullanılarak geri alınması, bu iki iyonun buldukları ortamdan birlikte zenginleştirilebileceğini ve tayin edilebileceğini göstermiştir. Gerçek örnek çözeltilerindeki Cd(II) ve Pb(II)

derişimi çok düşük olduğunda, tayinin yapılabilmesi için büyük hacimde örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekebilir. Bu durumda zenginleştirmenin yapıp yapılamayacağını araştırmak amacıyla örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, örnek çözeltisindeki Cd(II) ve Pb(II) miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve gittikçe azalan derişimde bir seri çözelti hazırlanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonunda, Cd(II) için 100 mL, Pb(II) için de 750 mL'ye kadar % 95'in üzerinde geri kazanma verimi elde edilmiştir. 100 mL'lik çözeltideki Cd(II) derişimi 0,1 mg/L, 750 mL'lik çözeltideki Pb(II) derişimi ise 0,013 mg/L'dir. Bu değerdeki iyonlar normal olarak alevli AAS ile tayin edilememektedir. Geri alma çözeltisi hacmi 5 mL olduğundan uygulanan zenginleştirme işlemi sonucunda, teorik olarak % 100 zenginleştirme varsayılırsa, Cd(II) ve Pb (II) derişimi yaklaşık 2,0 mg/L'ye çıkmakta ve alevli AAS ile tayin edilebilmesi mümkün olmaktadır. Bu durumda zenginleştirme katsayısı Cd(II) için 20, Pb(II) için de 150 olmaktadır.

Geliştirilen yöntemin 8 kez tekrarlanmasıyla elde edilen sonuç yöntemin kesinliği hakkında bilgi vermekte ve % 95 güven seviyesinde Cd(II) ( $104 \pm 1$ ), Pb(II)'de ( $102 \pm 2$ )'lik geri kazanma verimiyle tayin edilebilmiştir. Bağıl standart sapma değeri de Cd(II) için % 1,4, Pb(II) için de 3,7 olup oldukça iyidir.

Çalışılan konulardan birisi de gerçek ortamlarda bulunabilecek iyonların geri kazanma verimine etkisidir. Yapılan çalışmada gerçek örnek ortamında olabilecek bazı iyonların kadmiyum ve kurşun derişiminin 100 katı derişimde olmaları durumunda bile geri kazanma veriminde azalma olmaması nedeniyle daha yüksek derişimler denenmemiştir.

Diğer çalışılan bir konu da geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve gerçek örneklere uygulanabilirliğinin gösterilmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntem belgeli referans madde olan CWW-TM-D atık su örneğine uygulanarak Cd(II), + % 2,8, Pb(II) de + % 2,7'lik bağıl hata ile tayin edilmiştir. Ankara şebeke suyu ve Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü kaynak suyu gibi sular kullanılarak yapılan uygulamalar ise geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanabileceğini göstermiştir.



Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının toksik ve kanserojen olması nedeniyle sadece tayin edilmeleri değil buldukları ortamdan uzaklaştırılabilmeleri de önem kazanmaktadır. Bu amaçla; Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi kullanılarak tayin edilmeleri yanında buldukları ortamdan uzaklaştırılabilmeleri için gerekli parametrelerin belirlenmesi çalışmaları da gerçekleştirildi. Bu çalışmalar kesikli yöntem uygulanarak her iki iyon için ayrı ayrı yapıldı. Cd(II) derişimi (25 - 1000) mg/L olacak şekilde hazırlanan 50 mL'lik çözeltilere 0,05 g reçine ilave edildikten sonra, hazırlanan çözeltiler 150 rpm çalkalama hızında 120 min süre ile çalkalanarak adsorpsiyon profili çıkarıldı. Bu çalışma 298 K, 308 K ve 318 K'de üçer kez tekrarlandı. Buradaki amaç sabit sıcaklıkta madde derişiminin artmasının adsorpsiyonu nasıl etkileyeceğini belirlemektir. Yapılan çalışmalar aynı sıcaklıkta derişimin artmasıyla reçinede tutunan madde miktarının arttığını, ancak sıcaklık artışıyla adsorplanan miktarın azaldığını gösterdi. Buradan çıkarılan sonuç Cd(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi yüzeyine tutunmasının ekzotermik bir tepkime olduğu ve bu nedenle sıcaklık arttıkça tutunan madde miktarının azaldığıdır. Yapılan bu çalışmalar aynı derişime sahip Pb(II) çözeltileri kullanılarak aynı sıcaklıklarda tekrarlanmış ve Pb(II) iyonları için de adsorpsiyon profilleri oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Pb(II)'nin reçine yüzeyine adsorpsiyonu da ekzotermik bir tepkimedir. Bu bilgiyi kesinleştirmek için çalışmalara devam edildi ve tutunan madde miktarının sıcaklıkla değişimini belirlemek amacıyla 1 g adsorban yüzeyinde tutunan Cd(II) ve Pb(II) miktarı hesaplandı. Elde edilen veriler Langmuir ve Frundlich izoterm modellerine uygulandı. Hesaplamayla bulunan sonuçlar, korelasyon katsayılarının daha yüksek olması ve hesaplanan en yüksek kapasite değerlerinin deneysel değerlere yakın olması gibi nedenlerle Langmuir izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyum gösterdi. Langmuir izoterm modelinin enerji bakımından homojen dağılım gösteren yüzeylerdeki tek tabakalı adsorpsiyonu esas alması nedeniyle, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Amberlyst 15 reçinesi yüzeyine tutunmasının tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu ve bu tabakanın tamamen dolmasıyla adsorpsiyonun tamamlandığı ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı sonucuna varıldı. Bu sonucu pekiştiren bir bilgi de, madde miktarının artmasına rağmen aynı sıcaklık için kapasitenin artmaması yaklaşık sabit

kalmasıdır. Adsorban madde olarak kullanılan Amberlyst 15 reçinesinin sentetik bir madde olması ve üretici firma tarafından yüzey özelliklerinin homojen dağılım gösterdiğinin belirtilmesi vardığımız sonucu doğrulamaktadır.

Elde edilen verilerin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanan Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi değerleri, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerine yakındır. Freundlich izoterm modelinin hem kapasite değerleri hem de korelasyon değerleri deneysel değerlerden ve Langmuir modelinden çok farklıdır.

Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorban yüzeyine tutunmasının kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğunu belirlemek için elde edilen değerler Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uygulandı ve hesaplanan adsorpsiyon enerjileri 16 kJ/mol'den daha düşük bulundu. Literatürde adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olması için, adsorpsiyon enerjisinin (8 –16) kJ/mol arasında olması gerektiği bildirilmektedir. Cd(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon enerjisinin 16 kJ/mol'e yakın olarak bulunmasıyla, adsorpsiyon tipinin kimyasal adsorpsiyon olduğu ve iyon değişimi tepkimesi şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. İyon değişimi tepkimesinde, adsorbanın yapısında bulunan  $H^+$  iyonları yüzeyden ayrılmakta, bunların yerine pH 4'te çözültide bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonları adsorban yüzeyine bağlanmaktadır.

Çalışılan diğer bir konu da adsorpsiyonun kinetiğidir. Bu amaçla, Cd(II) ve Pb(II) iyonları için oluşturduğumuz adsorpsiyon profillerinden her iki iyon için de denge derişimi olarak 400 mg/L'lik derişimi belirledik. Hazırlanan 400 mg/L'lik Cd(II) ve 400 mg/L'lik Pb(II) çözültilerine adsorban ilave edildikten sonra bu çözültüler farklı üç sıcaklıkta 15; 30; 60; 90 ve 120 min'lik değişik sürelerde 150 rpm'lik çalkalama hızında çalkalandı. Uygulanan temas süreleri sonunda adsorban yüzeyinde tutunan ve çözültide tutunmadan kalan madde miktarları belirlendi. Elde edilen değerlerin Lagergren hız bağıntılarına yerleştirilmesiyle iyon değişimi tepkimesinin Cd(II) ve Pb(II) iyonları için yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu bulundu ve değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri belirlendi. Sıcaklık artışıyla hızların artması da deneysel olarak uyum gösterdi.

Yapılan başka bir çalışma da Cd(II) ve Pb(II) iyonları için termodinamik denge sabitlerinin belirlenmesi ve bu değerler kullanılarak çizilen grafikler yardımıyla Gibbs serbest enerji değişimlerinin hesaplanmasıdır. Hesaplamalar sonucunda üç farklı sıcaklıkta Cd(II) ve Pb(II) iyonları için eksi işaretli enerji değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlar iyon değişimi tepkimesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda entalpi ve entropi değerleri de belirlendi.  $\Delta H^0$  değerinin Cd(II) için  $-6,2$  kJ/mol, Pb(II) için de  $-4,0$  kJ/mol olarak bulunması tepkimelerin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Bunu doğrulayan bir sonuç da sıcaklığın artmasıyla yani 298 K'den 318 K'e çıkmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin Cd(II) için 152 mg/g'dan 121 mg/g'a, Pb(II) için de 154 mg/g'dan 116 mg/g'a düşmüş olmasıdır.

$\Delta S^0$  değeri de Cd(II) için  $-15$  J/mol.K, Pb(II) için de  $-8,9$  J/mol.K olarak eksi işaretli bulunmuştur. Entropi değişimi değerinin eksi işaretli olması, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon sonucunda çözültidekinden daha düzenli bir yapıya ulaştıklarını yani düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında Amberlyst 15 reçinesinin kullanılabileceği gösterilmiştir. Toksik iyonların uzaklaştırılması çalışmalarında genellikle ucuz maliyetli, doğal maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler bir kez kullanılarak atılmaktadır. Aslında adsorbe olmuş toksik iyonları içeren düşük maliyetli adsorbanların atık olarak birikimi de çevre açısından ayrı bir kirliliğe neden olmaktadır. Amberlyst 15 reçinesinin maliyet açısından doğal adsorbanlara göre daha pahalı olmasına rağmen, çalışmalarda geri alma çözültisi olarak 2 mol/L'lik  $HNO_3$  çözültisi kullanımıyla reçineye tutunan iyonlar geri alınırken aynı zamanda reçine de rejenere edilmektedir.

Geri alma çözültisi olarak kullanılan maddenin kolayca nötralleştirilebileceği ve adsorbanın ard arda pek çok kez kullanılmasının mümkün olması nedeniyle, bu çalışma, Amberlyst 15 reçinesinin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilerek hem tayini hem de buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

## KAYNAKLAR

1. Agency for toxic substances and Disease Registry, “The ATSDR 2011 Substance Priority List”, [www.atsdr.cdc.gov/](http://www.atsdr.cdc.gov/)
2. WHO (World Health Organization), Guidelines for Drinking Water Quality vol.1, Health Criteria and Supporting Information, 3rd ed. **World Health Organization**, Geneva, Switzerland, (2004).
3. Yang, B., Gong, Q., Zhao, L., Sun, H., Ren, N., Qin, J., Xu, J., Yang, H., “Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes by using ETAAS”, **Desalination**, 278: 65 -69 (2011).
4. Kummrow, F., Silva, F.F., Kuno, R., Souza, A.L., Oliveira, P.V., “Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assesment of environmental exposure”, **Talanta**, 75: 246-252 (2008).
5. Maranhão, T.A., Borges, D.L.G., Veiga, M.A.M.S., Curtius, A.J., “Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, **Spectrochim. Acta. Part B** 60: 667-672 (2005).
6. T. Oymak, Ş. Tokalıoğlu, V. Yılmaz, Ş. Kartal, D. Aydın, “Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method”, **Food Chem.**, 113 1314 -1317 (2009).
7. Maranhão, T.A., Martendal, E., Borges, D.L.G., carasek, E., Welz, B., Curtius, A.J., “Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box-Behnken design”, **Spectrochim. Acta. Part B** 62: 1019-1027 (2007).
8. Trujillo, I.S., Alonso, E.V., Torres, A.G., Pavón, J.M.C., “Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS”, **Microchem. J.**, 101: 87-94 (2012).
9. Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qui, Y., Zhao, J., “Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO<sub>2</sub>-loaded resin”, **J. Envi. Sci.**, 22:225-229 (2010).
10. Komjarova, I., Blust, R., “Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater”, **Anal. Chim. Acta.**, 5576: 221-228 (2006).

11. M.T. Naseri, P. Hemmatkhah, M.R.M. Hosseini, Y. Assadi, "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples", *Anal. Chim. Acta*, 610: 135 -141 (2008).
12. Aranda, P.R., Gil, R.A., Moyano, S., De Vito, I., Martinez, L.D., "Cloud point extraction for ultra-trace Cd determination in microwave-digested biological samples by ETAAS", *Talanta*, 77: 663-666 (2008).
13. Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K., Liu, W., "Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction" *Talanta*, 67: 992-996 (2005).
14. Portugal, L.A., Ferreira, H.S., Santos, W.N.L., Ferreira, S.L.C., "Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry", *Microchem. J.*, 87: 77-80 (2007).
15. Silva, E.L., Roldan, P.S., "Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry", *J. Hazard. Mater.*, 161: 142-147 (2009).
16. Manzoori, J.L., Bavili-tabrizi, A., "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair" *Anal. Chim. Acta*, 470: 215 -221 (2002).
17. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Nikham, K., Nikham, E., Najibi, A., Soylak, M., "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples" *J. Hazard. Mater.*, 168: 1022-1027 (2009).
18. Doner, G., Ege, A., "Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry pafter coprecipitation with aluminum hydroxide" *Anal. Chim. Acta.*, 547: 14-17 (2005).
19. Peker, D.S.K., Turkoğlu, O., Soylak, M., "Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters", *J. Hazard. Mater.*, 143: 555-560 (2007).
20. Burham, N., "Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam", *Desalination*, 249:1199-1205 (2009).
21. Kalfa, O.M., Yalçınkaya, Ö., Türker, A.R., "Synthesis of nano B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite material as a new solid phase extractor and its application to

- preconcentration and separation of cadmium”, *J. Hazard. Mater.*, 166: 455-461 (2009).
22. Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z., “Solid phase extraction of lead(II), copper(II), cadmium(II) and nickel(II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta.*, 74: 836-843 (2008).
23. Parham, H., Pourreza, N., Rahbar, N., “Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry”, *J. Hazard. Mater.*, 163: 588 -592 (2009).
24. Tüzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes”, *J. Hazard. Mater.*, 152: 632-639 (2008).
25. Ensafi, A.A.; Shiraz, A.Z. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, 150: 554 -559 (2008).
26. Ghaedi, M., Ahmadi, F., Shokrollahi, A., “ Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometric” *J. Hazard. Mater.*, 142: 272-278 (2007).
27. Ciftci, H., “Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples”, *Desalination*, 263:18-22 (2010).
28. Baytak, S., Kendüzler, E., Türker, A.R., “Separation/preconcentration of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) by *Saccharomyces carisbergensis* immobilized on silica gel 60 in various samples” , *Sep. Sci. Technol.*, 41:3449-3465 (2006).
29. Ngah, W.S.W., Fatinathan, S., “Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion Exchange and mechanism studies” *J. Environ. Sci.*, 22(3):338-346 (2010).
30. Berber-Mendoza, M.S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R. M., “Comparison of isotherm for the ion Exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite” *J. Coll. Interf. Sci.*, 301: 40-45 (2006).
31. Rao, K.S., Chaudhury, G.R., Mishra, B.K., “Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin”, *Int. J. Mineral Process.*, 97: 68-73 (2010).

32. Türker, A. R., "Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction", *Separ. and Purif.*, 41:169-206 (2012).
33. Türker, A. R., "New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment", *Clean-Soil Air Water*, 35: 548-557 (2007).
34. Öztürk, Ş., Aslım, B., Türker, A.R., removal of cadmium ions from aqueous samples by *Synechocystis* sp.", *Sep. Sci. Technol.*, 44:1467-1483 (2009).
35. Halttunen, T., Salminen, S., Tahvonen, R., "Rapid removal of lead and cadmium from water by specific lactic acid bacteria", *Int. J. Food Microbio.*, 114: 30-35 (2007).
36. Subbaiah, M.V., Gutha, Y., Vijaya, Y., Krishnaiah, A., "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (*Tametes versicolor*) biomass", *J. Taiwan Ins. Of Chem. Eng.*, 42: 965-971 (2011).
37. Sarı, A., Tüzen, M., "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass", *J. Hazard. Mater.*, 164: 1004-1011 (2009).
38. Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., Zhang, H., "Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk", *J. Hazard. Mater.*, 176:650-656 (2010).
39. Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., "Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies", *Solid State Sci.*, 14: 202 -210 (2012).
40. V.K. Gupta, A. Rastogi, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 407 -414.
41. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, O.M., Türker, A.R., "Preconcentration of trace copper, cobalt and lead from various samples by hybrid nano sorbent and determination by FAAS", *Curr. Anal. Chem.*, 7: 225-234 (2011).
42. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, O.M., Türker, A.R., "Chelating agent free- solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material ( $ZrO_2/B_2O_3$ )", *J. Hazard. Mater.*, 195: 332-339 (2011).
43. Marzenko, Z., and Kus, S., "Separation and spectrophotometric determination of palladium and platinum with dithizone using an iodide medium, *Analyst*, 110: 1005-1008 (1985).



44. Mizuike, A., "Enrichment techniques for inorganic trace analysis" *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, Newyork, 5, 6 (1983).
45. Alfassi, ZB and Wai, CM., "Preconcentration techniques for trace elements", *CRC Press*, USA, 70-75 (1992).
46. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 633, 637 (2006).
47. Hasany, S.M., Saeed, M.M., Ahmed, M., "Sorption and thermodynamic behavior of zinc(II)-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from acidic solutions", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 252: 477-484 (2002).
48. Malik, U. R., Hasany, S. M., Subhani, M. S., "Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile", *Talanta*, 66: 166-173 (2005).
49. Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Cetişli, H., "Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions", *J. Colloid Interface Sci.* 286: 43-52 (2005).
50. Sarı, A., Tüzen, M., Cıtaç, D., Soylak, M., "Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution", *J. Hazard. Mater.*, 148: 387-394 (2007).
51. Aksu Z., "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*", *Process Biochem* 38: 89 -99 (2002).
52. Ebdon, L., "In introduction to atomic absorption spectroscopy", *Heyden*, London, 25 (1982).
53. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., "Analitik Kimya Temelleri, Cilt 2", *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 619, 620 (1999).
54. Haswell, SJ., "Atomic absorption spectrometry", *Elsevier Science Publishers B. V.*, Netherlands, 47-53 (1991).
55. Robinson j.W., "Atomic Spectroscopy", *Marcel Dekker, Inc*, Newyork, 79 (1990).
56. Kendüzler, E., "Bazı eser elementlerin Amborsorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini" doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1, 5, 19, 20 (2003).

**ÖZGEÇMİŞ****Kişisel Bilgiler**

Soyadı Adı : Abdullah ULAŞ  
Uyruğu : TC  
Dogum tarihi ve yeri :17/07/1980 Adıyaman  
Medeni hali : Evli  
Tel : 05052234078  
İmail : [isuud@hotmail.com](mailto:isuud@hotmail.com)

**Eğitim**

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Akdeniz Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü	2004
Lise	Adıyaman Atatürk Lisesi	

**İş Deneyimi**

Yıl	Yer	Görev
2005-2008	MTA Genel Müdürlüğü	Kimyager
2008-2011	MTA Genel Müdürlüğü	Kalite Yönetim Sorumlusu
2011-	MTA Genel Müdürlüğü	Kömür An. Br. Yöneticisi

**Yabancı Dil**

İngilizce