



**T.C.  
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KROMUN SULU ORTAMDA  
TÜRENDİRİLMESİ VE KATI FAZ İLE  
ZENGINLEŞTİRİLMESİ**

**Burcu KABAK**

**BURDUR, 2017**

**T.C.  
MEHMET AKIF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KROMUN SULU ORTAMDA  
TÜRENDİRİLMESİ VE KATI FAZ İLE  
ZENGINLEŞTİRİLMESİ**

**Burcu KABAK**

**Danışman : Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER**

**BURDUR, 2017**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

**Burcu KABAK** tarafından **Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER** yönetiminde hazırlanan “**Kromun Sulu Ortamda Türleştirilmesi ve Katı Faz ile Zenginleştirilmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 18/07/2017

**Prof. Dr. Fethiye GÖDE** (Başkan)  
Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İmza)

**Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER** (Jüri Üyesi)  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İmza)

**Doç. Dr. Yasin ARSLAN** (Jüri Üyesi)  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü (İmza)

### ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun \_\_\_\_\_ Tarih ve \_\_\_\_\_ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....  
**Prof. Dr. İskender GÜLLE**

\_\_\_\_\_  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Kromun Sulu Ortamda Türlendirilmesi ve Katı Faz ile Zenginleştirilmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

26 / 07 / 2017

(İmza)

Burcu KABAK

## **TEŞEKKÜR**

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e ve Doç. Dr. Yasin ARSLAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında yardımını esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Didem TRAK' a teşekkür ederim.

0383-YL-16 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

**Temmuz, 2017**

**Burcu KABAK**

# İÇİNDEKİLER

|  | Sayfa |
|--|-------|
| TEŞEKKÜR.....  | i     |
| İÇİNDEKİLER.....   | ii    |
| ŞEKİL DİZİNİ.....  | v     |
| ÇİZELGE DİZİNİ.....  | vi    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                              | vii   |
| ÖZET.....  | viii  |
| SUMMARY.....   | ix    |
| 1. GİRİŞ.....  | 1     |
| 1.1. Eser Element.....   | 2     |
| 1.2. Krom.....   | 3     |
| 1.2.1. Kromun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....                | 4     |
| 1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması.....      | 4     |
| 1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi ile Zenginleştirme.....        | 5     |
| 1.3.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....                 | 6     |
| 1.3.3. Elektrolitik Zenginleştirme.....                          | 6     |
| 1.3.4. Uçuculaştırma Yöntemi ile Zenginleştirme.....             | 7     |
| 1.3.5. İyon Değişirme ile Zenginleştirme.....                    | 7     |
| 1.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile Zenginleştirme.....         | 7     |
| 1.3.6.1. Kolon Tekniği.....                                      | 8     |
| 1.3.6.2. Çalkalama Tekniği.....                                  | 9     |
| 1.3.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....        | 9     |
| 1.3.7. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile İlgili Bazı Çalışmalar..... | 9     |
| 1.4. Türleme.....  | 12    |
| 1.4.1. Literatürde yeralan bazı türleme çalışmaları.....         | 13    |
| 1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....                      | 16    |
| 1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre.....                  | 17    |
| 1.5.1.1. Işın Kaynakları.....                                    | 18    |
| 1.5.1.2. Atomlaştırıcılar.....                                   | 20    |
| 1.5.1.3. Monokromatör.....                                       | 23    |
| 1.5.1.4. Dedektör ve Kaydedici.....                              | 23    |
| 1.5.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....      | 23    |
| 1.5.2.1. Kimyasal Girişim.....                                   | 24    |
| 1.5.2.2. Fiziksel Girişim.....                                   | 24    |

|  |    |
|--|----|
| 1.5.2.3. İyonlaşma Girişimi.....                             | 25 |
| 1.5.2.4. Spektral Girişim .....                              | 25 |
| 1.5.2.5. Zemin Girişimleri.....                              | 25 |
| 1.5.3. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin .....                | 25 |
| 1.5.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi .....                   | 25 |
| 1.5.3.2. Standart Ekleme Yöntemi.....                        | 26 |
| 1.5.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler..... | 26 |
| 1.5.4.1. Duyarlık .....                                      | 27 |
| 1.5.4.2. Doğruluk.....                                       | 27 |
| 1.5.4.3. Kesinlik.....                                       | 27 |
| 1.5.4.4. Gözlenebilme Sınırı.....                            | 28 |
| 1.5.4.5. Tayin Sınırı .....                                  | 28 |
| 1.6. Yarıkli Kuvars Boru (YKB).....                          | 28 |
| 1.6.1. YKB ile Yapılan Bazı Çalışmalar .....                 | 29 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                  | 31 |
| 2.1. Cihaz ve Malzemeler .....                               | 31 |
| 2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....                | 31 |
| 2.1.2. pH Metre.....   | 31 |
| 2.1.3. Adsorpsiyon Kolonu .....                              | 31 |
| 2.1.3.1. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması .....            | 32 |
| 2.1.4. Etüv .....  | 32 |
| 2.1.5. Ultra Saf Su Cihazı .....                             | 32 |
| 2.2. Reaktif Çözeltilerin Hazırlanışı.....                   | 32 |
| 2.2.1. Amberlite CG-120.....                                 | 33 |
| 2.2.2. Krom Stok Çözeltileri, 1000 mg/L'lik .....            | 33 |
| 2.2.3. Krom Standart Çözeltileri, 50 mg/L'lik .....          | 33 |
| 2.2.4. Alüminyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....         | 33 |
| 2.2.5. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....             | 33 |
| 2.2.6. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....             | 33 |
| 2.2.7. Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik.....              | 33 |
| 2.2.8. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L' lik.....          | 33 |
| 2.2.9. Kobalt Stok Çözeltisi, 1000 mg/L' lik .....           | 34 |
| 2.2.10. Magnezyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....        | 34 |
| 2.2.11. Mangan Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....           | 34 |
| 2.2.12. Potasyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....         | 34 |
| 2.2.13. Sodyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik .....           | 34 |
| 2.2.14. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 0,5 M .....              | 34 |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.15. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 M .....   | 34 |
| 2.2.16. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 M .....   | 34 |
| 2.2.17. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 3,0 M .....   | 35 |
| 2.2.18. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 4,0 M .....   | 35 |
| 2.2.19. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 5,0 M .....   | 35 |
| 2.2.20. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 M .....  | 35 |
| 2.2.21. Perklorik Asit Çözeltisi, 2,0 M .....   | 35 |
| 2.2.22. Saf Etanol .....  | 35 |
| 2.2.23. % 5'lik HONH <sub>2</sub> HCl çözeltisi.....  | 35 |
| 2.2.24. Kalibrasyon Çözeltileri.....  | 35 |
| 2.2.25. Model Çözelti .....   | 36 |
| 2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi.....   | 36 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....  | 37 |
| 3.1. FAAS'de Gerçekleştirilen Optimizasyonlar .....   | 37 |
| 3.1.1. Asetilen Akış Hızının Krom Sinyaline Etkisi.....   | 37 |
| 3.1.2. Alev Başlığı Yüksekliğinin Krom Sinyaline Etkisi .....                                   | 38 |
| 3.1.3. FAAS'de Kalibrasyon Grafiği .....  | 38 |
| 3.2. Kolon Tekniği ile Cr(III) Zenginleştirilmesi ve Toplam Krom Derişiminin Tayini             | 39 |
| 3.2.1. Krom Türlerinin Geri Kazanma Verimine pH-Asitlik Etkisi.....                             | 40 |
| 3.2.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi .....                                | 41 |
| 3.2.3. Geri Alma Çözeltisinin Derişiminin ve Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi .....        | 42 |
| 3.2.4. Örnek Çözeltisi ve Geri Alma Çözeltisinin Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi..... | 43 |
| 3.2.5. Adsorban Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi .....                                   | 45 |
| 3.2.6. Örnek Çözeltisi Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi .....                              | 46 |
| 3.2.7. Diğer İyonların Geri Kazanma Verimine Etkisi .....                                       | 47 |
| 3.3. Yarıkli Kuvars Boru (YKB) Tekniği ile Krom Zenginleştirilmesi .....                        | 49 |
| 3.3.1. YKB-FAAS'de Asetilen Akış Hızının Krom Sinyaline Etkisi.....                             | 49 |
| 3.3.2. YKB ile Alev Başlığı Arasındaki Uzaklığın Krom Sinyaline Etkisi.....                     | 50 |
| 3.3.3. YKB-FAAS'de Krom İçin Kalibrasyon Grafiği.....   | 50 |
| 3.4. Krom Zenginleştirilmesi İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları .....                 | 51 |
| 3.5. Gerçek Örneklerde Krom Tayini.....   | 52 |
| 3.6. Standart Referans Su Örneğinde Krom Tayini .....   | 53 |
| 4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....   | 55 |
| KAYNAKLAR.....  | 58 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 63 |



## ŞEKİL DİZİNİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Şekil 1.1. Katı faz özütleme yönteminde gerçekleştirilen basamaklar. ....   | 8            |
| Şekil 1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS). ....  | 17           |
| Şekil 1.3. AAS'nin bileşenleri.....   | 18           |
| Şekil 1.4. Oyuk Katot Lambası .....   | 19           |
| Şekil 1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambası .....  | 20           |
| Şekil 1.6. Bir Laminar Akışlı Bek .....   | 21           |
| Şekil 1.7. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (Cx) bulunması için bir grafik örneği. .... | 26           |
| Şekil 1.8. Yarıklı kuvars boru.....   | 29           |
| Şekil 2.1. Cr metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon. ....  | 32           |
| Şekil 3.1. FAAS'de asetilen akış hızının Cr sinyaline etkisi.....   | 37           |
| Şekil 3.2. Alev başlığı yüksekliğinin Cr sinyaline etkisi. ....   | 38           |
| Şekil 3.3. Cr için FAAS'de kalibrasyon grafiği. ....  | 39           |
| Şekil 3.4. Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanma verimine pH'nin etkisi. ....  | 40           |
| Şekil 3.5. Cr(III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltilsinin etkisi. ....                                      | 41           |
| Şekil 3.6. Cr(III)'ün geri kazanma verimine HCl derişiminin etkisi (10 mL).....                                       | 42           |
| Şekil 3.7. Cr(III)'ün geri kazanma verimine HCl derişiminin etkisi (5 mL). ....                                       | 43           |
| Şekil 3.8. Cr(III)'ün geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi.....                                  | 44           |
| Şekil 3.9. Geri alma çözeltisi akış hızının Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi. ....                             | 45           |
| Şekil 3.10. Adsorban miktarının Cr (III)'ün geri kazanma verimine etkisi. ....  | 46           |
| Şekil 3.11. Örnek çözeltisi hacminin Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi. ....                                    | 47           |
| Şekil 3.12. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının Cr sinyaline etkisi. ....   | 49           |
| Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin Cr sinyaline etkisi. ....                                | 50           |
| Şekil 3.14. Cr için YKB-FAAS'de kalibrasyon grafiği. ....   | 51           |

## ÇİZELGE DİZİNİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| <b>Çizelge 1.1.</b> Bazı alev türlerinin özellikleri .....  | 22           |
| <b>Çizelge 2.1.</b> Cr elementi için kullanılan parametreler. ....  | 31           |
| <b>Çizelge 3.1.</b> Alevli AAS ile Cr tayininin analitiksel performansı. ....                                   | 39           |
| <b>Çizelge 3.2.</b> Girişim yapabilecek bazı türlerin Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi. ...              | 48           |
| <b>Çizelge 3.3.</b> Cr(III) zenginleştirilmesinde kolon tekniği için belirlenen en uygun çalışma şartları. .... | 52           |
| <b>Çizelge 3.4.</b> Ticari doğal içme suyunda Cr tayini. ....   | 53           |
| <b>Çizelge 3.5.</b> Standart referans su örneğinde (TMDA-70.2) Cr tayini. ....                                  | 54           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                |  |
|----------------|--|
| <b>AAS</b>     | : Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi                      |
| <b>FAAS</b>    | : Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi               |
| <b>ICP-AES</b> | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi |
| <b>ICP-MS</b>  | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi          |
| <b>LOD</b>     | : Gözlenebilme Sınırı                                    |
| <b>LOQ</b>     | : Tayin Sınırı   |
| <b>mg</b>      | : Miligram   |
| <b>mL</b>      | : Mililitre  |
| <b>L</b>       | : Litre  |
| <b>µg</b>      | : Mikrogram  |
| <b>ng</b>      | : Nanogram   |
| <b>nm</b>      | : Nanometre  |
| <b>OKL</b>     | : Oyuk Katot Lambası                                     |
| <b>s</b>       | : Standart Sapma   |
| <b>YKB</b>     | : Yarıkli Kuvars Boru                                    |
| <b>XPS</b>     | : X Işınlari Fotoelektron Sprektroskopisi                |

# ÖZET

## Yüksek Lisans Tezi

### Kromun Sulu Ortamda Türleştirilmesi ve Katı Faz ile Zenginleştirilmesi

**Burcu KABAK**

**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER**

**Temmuz, 2017**

Bu tez çalışmasında, Cr(III) ve Cr(VI), Amberlite CG-120 adsorbanı içeren bir kolonda zenginleştirilme şartları araştırıldı. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem kullanıldı. Zenginleştirme şartlarını belirlemek için, pH, geri alma çözeltilisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızı, örnek çözeltilisinin hacmi ve akış hızı, adsorban miktarı araştırıldı. Belirlenen şartlarda Cr(III) kolonda tutunurken, Cr(VI) kolonda tutunmamıştır. Cr(VI), Cr(III)'e indirgendikten sonra toplam krom olarak tayin edilmiştir. Cr(VI) derişimi farktan hesaplanmıştır. Zenginleştirme yönteminin gerçek örneklere uygulanabilirliğini göstermek amacıyla girişim oluşturabilecek bazı türlerin geri kazanma verimine etkileri de araştırıldı. Analiz basamağında duyarlılığı artırmak için yarıklı kuvars boru denenmiştir. Ancak yarıklı kuvars boru kullanıldığında duyarlılık artışı gözlenmemiştir. Önerilen yöntem ticari içme suyu örneğinde Cr(III), Cr(VI) ve toplam kromun tayini için uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans madde analiz edilerek kontrol edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Amberlite CG-120, krom, zenginleştirme, alevli atomik absorpsiyon spektrometri(FAAS)

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 0383-YL-16 no'lu proje numarası ile desteklenmiştir.

## **SUMMARY**

**M.Sc. Thesis**

**Speciation of Chromium in Aqueous Medium and Enrichment with Solid Phase**

**Burcu KABAK**

**Mehmet Akif Ersoy University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER**

**July, 2017**

In this thesis, the determination and preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) in a column containing Amberlite CG-120 adsorbent were investigated in detail. A flame atomic absorption spectrometric method was used in the determination step. To optimize the preconcentration conditions, type, concentration, volume and flow rate of the recovery solution, volume and flow rate of the sample solution, the amount of adsorbent and pH, of the solutions were investigated. In the column, Cr(III) was retained while Cr(VI) was not retained under the optimum conditions. Afterwards, Cr(VI) was reduced to Cr(III) and then determined as total chromium. The Cr(VI) concentration was calculated by differences between total chromium and Cr(III) values. Moreover, the interference effects of some elements on chromium determination were also investigated to show the application of the methods to real samples. In order to increase the sensitivity in the analysis step, slotted quartz tube was investigated as well. However, no increase in sensitivity was observed when it was used. The proposed method was applied to commercial drinking water to determine Cr(III), Cr(VI) and total chromium. The accuracy of the method was also checked by analyzing the standard reference material.

**Keywords:** Amberlite CG-120, chromium, enrichment, flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

The present M.Sc. Thesis was supported by BAP Under the Project number of 0383-YL-16.

## 1. GİRİŞ

Ağır metal iyonlarının türleme bilgileri zehirlilikleri açısından önemlidir. Bu nedenle bu elementlerin biyolojik rolü kimyasal formuna bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Ağır metal iyonlarının türleme çalışmalarında en sık karşılaşılan ağır metaller krom, arsenik, antimondur. Metal zehirliliği, türlerin özelliklerine, derişimlerine ve biyoyararlanımına bağlı olarak değişiklik gösterir (Narin vd., 2008). Krom; metalurji (paslanmaz çelik, ferro ve demir dışı alaşımların üretimi), refrakter sanayi (fırırların astarları olarak kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler) ve kimyasal üretim (tekstil boyaları, pigmentler, elektrod kaplama, deri tabaklama ve odun koruyucuları) dahil olmak üzere birçok endüstriyel prosesde yaygın olarak kullanılır. Krom bileşiklerinin yaygın kullanımı büyük miktarda krom bileşiklerinin çevreye salınmasına neden olur. Bu da ekosistemi olumsuz etkiler. Krom, aynı elementin farklı türlerinin zıt davranış göstermesine mükemmel bir örnektir. Kromun en yaygın iki yükseltgenme basamağı: Cr(III) ve Cr(VI), hareketlilikleri ve biyoyararlanımı bakımından farklılık gösterir (Markiewicz vd., 2000). Cr(III) ve Cr(VI)'nın zehirlilik oranları birbirinden farklı olduğu için toplam krom içeriğine ek olarak bunların ayrı ayrı belirlenmesi önemlidir (Krishna vd., 2005).

Eser elementlerin tayinleri, düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle zordur. Bu sebeple genel olarak ayırma–zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve geri kazanılmasını esas alan katı faz özütleme yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler kullanım alanı bulmaktadır. Eser metal iyonlarının katı faz özütleme kullanılarak zenginleştirilmesinde, yapay ve doğal maddeler kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Killer, zeolitler, C18, silikajel, Amberlite XAD reçineleri, naftalin gibi maddeler kullanılan dolgu maddelerine örnek olarak verilebilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme yöntemlerinde, analitin organik ve/veya anorganik kompleks yapıcı maddelerle kompleksi oluşturulur. Adsorban üzerinde tutunan kompleks, uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır. Geri alma çözeltisinde bulunan metal, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP–AES), indüktif eşleşmeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP–MS), vb. yöntemlerle tayin edilebilmektedir (Livkebabcı, 2007).

Bu çalışmada, katı faz özütleme yönteminde Amberlite CG-120 kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Toplam krom miktarını belirlemek için farklı miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) içeren sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Sentetik çözeltideki Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesi literatürde verilen yöntemle göre yapılmıştır (Filik, 2002; Sumida vd., 2005). Geliştirilen bu yöntemde pH, geri alma çözeltisi türü, hacmi ve derişimi, adsorban miktarı, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapabilecek iyonların etkisi incelenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek LOD ve LOQ değerleri bulunmuş ve son olarak örnek analizleri ve standart referans madde (SRM) analizi yapılmıştır.

### 1.1. Eser Element

Eser element terimi, örnek içerisinde ppm (mg/L) veya ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) derişimde bulunan elementler için kullanılır (Duran, 2010). Eser derişim olarak kabul edilen derişim aralığı zaman içinde değişikliğe uğramıştır. Günümüzde eser derişim aralığı %  $10^{-2}$  ile  $10^{-6}$ , ultra eser derişimi ise %  $10^{-6}$  altındaki derişimler olarak kabul edilmektedir (Kendüzler, 2003).

Eser elementlerin günlük gereksinimleri,  $\mu\text{g}$ 'dan mg'a kadar değişiklik gösterebilmektedir. İnsan vücudu için esansiyel olan ve olmayan eser elementler başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) vücuda alınmaktadır (Narin, 2002). Esansiyel olan metaller, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut için zararlı etki oluşturabilirler. Eser elementler canlı bünyedeki işlevlerine ve zehirlilik derecelerine göre sınıflandırılabilirler. Bilinen en yaygın ağır metaller, kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve cıvadır (Hg).

İkinci grup ağır metaller, arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyumdur (Tl). Bunlar, insan bünyesinde biyokimyasal açıdan gerekli olmamakla birlikte biyokimyasal sistemlerde eser düzeyleri zehir etkisi göstermez.

Üçüncü grup ağır metaller ise biyolojik sistemlerin yaşamsal faaliyetlerinin sorunsuz bir şekilde devam ettirebilmelerinde önemli rol oynar. Bunlar; bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Bununla birlikte bu metallerin belirli bir derişimin üzerinde bulunmaları tehlike arz etmektedir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se ise nükleik asitlerle etkileşimleri nedeniyle kanserojen etki göstermektedirler.

Ağır metallerin zehirli etkisi canlı organizmalarda bozunmaya uğramadıkları ve biriktikleri için zamanla giderek daha etkin hale gelirler. Birikime uğradıkları yerler

özellikle beyin, karaciğer gibi yaşamsal organlar ve kemiklerdir. Ağır metallerin canlı organizmalar üzerindeki etkileri metalin yükseltgenme basamağına ve kimyasal yapısına bağlıdır (Altundağ, 2007).

## 1.2. Krom

Krom Fransız kimyageri Vauquelin tarafından 1797 yılında Sibirya'da bir maden yatağında bulunmasına rağmen 1854 yılında Bunsen tarafından elde edilebildi. Krom metali 1765 °C'da erir ve ısıya çok dayanıklıdır. Çok sert bir metaldir, havadaki oksijen ile oksitlenmez ve parlaklığını korur. Krom metalin bütün tuzları kuvvetli ve renklendirici oldukları için adı Yunanca'da renk anlamına gelen chrome kelimesinden gelmektedir (Demir, 2012).

Krom, element halinde çok karardır. Doğada saf halde bulunmaz. Kromit cevherinden ve kromitle karışık demir cevherinden elde edilebilir. Yükseltgenme basamakları +2'den +6'ya kadar değişen kromun, doğada en çok bulunan formları ise Cr(III) (trivalent) ve Cr(VI) (heksavalent) formlarıdır. Kromun diğer yükseltgenme basamakları ise daha kararsızdır. Hekzavalent formu içeren bileşikler, hücre membranı içinden geçer ve hücre içerisinde trivalent formu bileşiklerine indirgenir. Biyolojik olarak aktif olan Cr(III) formudur ve dokularda Cr(VI) formuna yükseltgenmesi gerçekleşmez.

Bir elementin zehir etkisinin olup olmadığı onun kimyasal formuna bağlı olarak değişir. Bu yüzden biyolojik sistemlerde olumsuz etkiler gösterebilecek metal türlerinin içme, doğal ve atık sulardaki miktarlarının belirlenmesi önemli bir çalışma alanıdır. Eser düzeyde olmasına rağmen fazlalığı durumunda zehir etkisi gösteren metallere birisi de kromdur (Medel, 1998).

Krom, insan hayatı için gerekli bir metal olmasına rağmen aynı zamanda zehirli bir metaldir. Çevrede yaygın olarak bulunan Cr(III), şeker, protein ve yağ taşımak için çeşitli enzimlerle birleşir. Glukoz, lipit ve protein metabolizmasının devamı için önemli bir eser element olarak bilinen krom aynı zamanda insülinin hücre zarına bağlanmasında kofaktör olarak da rol oynar. Cr(VI) ise, insan için kansorejendir ve tehlikelidir. Biyolojik sistemlerde Cr(III) gerekli iken Cr(VI)'nın zehir etkisinden dolayı, bu iki türün birbirinden ayırt edilmesi önemlidir. Özellikle de Cr(VI)'nın Cr(III)'e nazaran daha zehirli özellik taşıması sebebiyle çevre numunelerindeki analizleri ve kromun türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi önemlidir (Aydın, 2008).



### 1.2.1. Kromun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Cr(III) ile kıyaslandığında, Cr(VI)'nın daha zehirli olmasından dolayı canlı sağlığı açısından tehlikelidir. Yüksek yükseltgeme potansiyeli ve biyolojik membranlara rahat girmesi nedeniyle, Cr(VI) bileşikleri Cr(III) tuzlarından yaklaşık 100 kat daha zehirlidir.

Cr(III), genellikle besinler yolu ile vücuda alınan önemli bir elementtir. Eksikliği, kalp hastalıkları, metabolizma sorunları, diyabet gibi rahatsızlıklara sebep olabilmektedir. Fakat gerekenden fazla Cr(III) alımı deri döküntüleri gibi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Cr(VI) insanların sağlığı açısından bir tehlike oluşturmaktadır. Cr(VI)'nın sebep olduğu rahatsızlıklar arasında, zayıflamış bağışıklık sistemi, deri dökülmeleri, ülser, mide rahatsızlıkları, solunum problemleri, böbrek ve karaciğer hastalıkları, genetik materyalde bozukluk ve akciğer kanseri sayılabilmektedir (Duran, 2010).

### 1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Karmaşık ortamlarda girişim yapabilecek türlerin fazlalığı ve tayin elementinin miktarının eser seviyede olmasından dolayı genellikle doğru ve kesin bir analiz mümkün değildir. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya "girişim etkisi" denir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Girişim etkisinin bulunmadığı 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 yanında karmaşık örnek ortamlarından kaynaklanan girişimler ve tayin cihazının duyarlılığının yeterli olmaması nedeniyle çevre, toprak, gıda, biyolojik örnekler gibi örneklerdeki eser metallerin tayini oldukça zordur. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine alma, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Ayrırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında farklı oranlarda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır (Erdoğdu, 2015).

Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemleri üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, makro-mikro ayırma, mikro-makro ayırma ve mikro-mikro ayırma'dır. Eser elementlerin analizde makro-mikro ayırma çok tercih edilen bir yöntem değildir. Çünkü

yöntemde ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha fazla tercih edilmektedir.

Eser elementlerin tayininden önce uygulanan ayırma-zenginleştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır:

- Eser elementin derişimi arttırıldığı için yöntemin tayin kapasitesi de artmış olur.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiğinden dolayı zemin girişimleri azalır.
- Seçimlilik artar.
- Ayırma işlemi sayesinde eser elementler matriksten uzaklaştırılır ve standartlar ile örnek ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır.
- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin heterojen olmasından kaynaklanan hatalar önlenir.

Kullanılacak zenginleştirme yöntemi seçilirken aşağıdaki ölçütler dikkat edilmelidir;

- ❖ Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi,
- ❖ İstenilen eser element sayısı,
- ❖ Eser elementlerin en düşük derişim sınırları,
- ❖ Yöntemin geri kazanma verimi,
- ❖ Zenginleştirme faktörü,
- ❖ Örnek büyüklüğü,
- ❖ Örnek sayısı,
- ❖ Tekniğin karmaşıklığı,
- ❖ Zenginleştirme için geçen süre,
- ❖ Fiyat ve laboratuvar şartları,
- ❖ Kirlilik (Trak, 2015).

### **1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi ile Zenginleştirme**

Sıvı-Sıvı Özütleme, geniş uygulama alanlarına sahip olmasının yanında basit ve hızlı olması nedeniyle eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki ayrı faz kullanılır. Bu fazlardan birisi su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür.

Yöntem iki ayrı uygulama ile yapılabilir. İlk uygulamada, ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkincisinde ise eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınır.

Eser element tayininde en çok uygulanan yöntem ikincisidir. Organik faza toplanan eser element analiz öncesi yeniden sulu faza alınmalıdır. Bu işlem geri özütleme olarak adlandırılır. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır (Saygı, 2010).

### **1.3.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme**

Bu yöntemde inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökeltme pH'si kontrol edilerek seçimlilik artırılır.

Birlikte çöktürme metodunda, eser elementin çözültiden nicel olarak ayrılması işlemi kollektör denilen toplayıcılar kullanılır. Bu işlem uygulanırken, örnek çözeltisi içine çökelek oluşmasını sağlayacak yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökelek oluşurken tayini yapılacak eser elementler çökelek üzerine adsorplanır. Böylelikle eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Her ne kadar birlikte çöktürme tekniği zenginleştirmede uygun bir yöntem olarak görülse de ne yazık ki mekanizması sanıldığı kadar basit yürümektedir. Birlikte çöktürme mekanizması, taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra eser elemente ve deneysel şartlara bağlıdır (Kariperi, 2008).

### **1.3.3. Elektrolitik Zenginleştirme**

Elektroliz yöntemi, eser miktardaki ağır metalin bulunduğu çözeltiden ayrılmasında kullanılan başka bir yöntemdir. Bu yöntemde örnek içinde bulunan eser miktardaki metaller uygun şartlarda katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektroliz yoluyla toplanır ve daha sonra küçük bir hacim içine sıyrılarak zenginleştirme sağlanır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır (Eşer, 2012).

#### **1.3.4. Uçuculaştırma Yöntemi ile Zenginleştirme**

Uçuculaştırma yönteminin zenginleştirme işleminde uygulanabilmesi için matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının yüksek olması gerekmektedir. Matriks veya eser elementten hangisinin uçuculuğu fazla ise ortamdan o uçurulur. Maddelerin uçuculuğu ise onun kimyasal özelliklerine bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent bağ sayısı attıkça uçuculuk da artmaktadır. Uçuculaştırma yöntemi, metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojen, hidrojen ve oksijenle yaptıkları komplekslere uygulanır (Kendüzler, 2003).

#### **1.3.5. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme**

İyon değiştirme yöntemi bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta olduğu çözeltili içerisinde aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirerek dengeye gelmesi prensibine dayanır. Eser elementlerin bu yolla zenginleştirilmesinde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İyon değiştiriciler genelde toz halinde gözenekli, çözünmeyen polimerik bileşiklerdir. Bu yapılar sağlam bağlı organik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirir (Ulaş 2013).

#### **1.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile Zenginleştirme**

Kimyasal analizi gerçekleştirilecek biyolojik örnekler (plazma, serum, idrar vs.), çevresel örnekler (su, toprak, hava vs.), gıda örnekleri ve farmasotik ürünler gibi diğer örnekler, aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerir. Bu nedenle matriks ortamında bulunan eser elementlerin ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi kullanılarak analit üzerine girişim etkisi yapabilecek türlerin uzaklaştırılması amacıyla çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir.

Düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesinde katı faz özütleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin temel prensibi, sulu faz içindeki metallerin katı faz tarafında adsorplanmasıdır. Daha sonra analit, uygun bir geri alma çözeltisi kullanılarak geri kazanılır (Yavuz ve Aksoy, 2006).

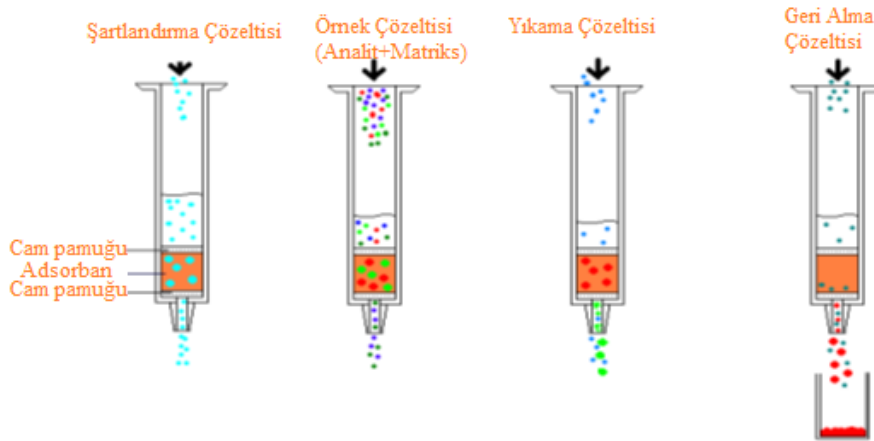
Katı faz özütleme yönteminde, adsorblama kapasitesi yüksek maddeler katı faz olarak kullanılır. Kömür, kil, zeolit, doğal ve sentetik bazı reçineler ve çeşitli metal filizleri bu adsorbanlara örnek olarak verilebilir.

Kullanılan adsorbanlar, inorganik ve organik yapıları olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Silika jel, gözenekli cam, C18 bağlı silikajel, floorisil alumina ve diğer inorganik oksitler inorganik adsorbanlara örnektir. Organik adsorbanlar ise polimerik ve polimerik olmayan olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Polistiren divinilbenzen, polimetilmetakrilat divinilbenzenvinilprolidin ve poliüretan polimerleri polimerik adsorbanlara örnek olarak verilebilir. Polimerik olmayan organik adsorbanlara ise örnek olarak, aktif karbon, naftalin ve grafit verilebilir. Polimerik adsorbanlar eser element çalışmalarında daha çok kullanılmaktadır (Aydın, 2008).

Katı faz özütme yönteminin diğer yöntemlerle, özellikle sıvı-sıvı özütme yöntemiyle karşılaştırıldığında daha fazla tercih edilir. Çünkü katı faz yönteminde örnek hazırlama süresi daha kısadır. Basittir ve laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir. Geri kazanma verimi yüksektir. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır yani yeşil kimyaya uyumludur. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Duran, 2010).

### 1.3.6.1. Kolon Tekniği

Bu teknikte çoğunlukla musluklu, 0,5-1,0 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda kolonlar kullanılır. Kolonun alt kısmına, eser metalleri tutacak olan adsorban yerleştirilir. Analiti içeren çözelti kolondan gönderilmeden önce kolon, istenilen pH'ye göre şartlandırılır. Daha sonra analiti içeren çözelti kolondan geçirilerek eser elementlerin adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Son basamakta ise adsorban üzerinde tutunan analit iyonları, uygun bir geri alma çözeltisi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir (Çetinkaya, 2015).



Şekil 1.1. Katı faz özütme yönteminde gerçekleştirilen basamaklar (Trak, 2015).

### 1.3.6.2. Çalkalama Tekniği

Analiti içeren çözeltiliye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra veya doğrudan uygun tekniklerle tayin edilir (Gülmez, 2010).

### 1.3.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği

Örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir yarı geçirgen diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır (Erdoğan, 2012).

### 1.3.7. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile İlgili Bazı Çalışmalar

Xue Qia vd. (2017), Cr(VI)'nın özütleme ve zenginleştirilmesi için alevli atomik absorpsiyon (AAS) öncesinde kolay, hızlı ve selektif bir manyetik dağılımlı katı faz özütleme (dSPE) yöntemi kullanmışlardır. Seçici ve verimli özütleme için, manyetik Cr(VI) baskılı nanoparçacıklar (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ Cr(VI) IIPs) sol-jel teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlama işleminde, Cr(VI)'yı şablon iyonu olarak kullanılmışlardır. Organik fonksiyonel monomer ve ko-monomer olarak sırasıyla vinilimidazol ve 3-aminopropiltrioksolan seçilmiştir. Organik ve inorganik fazlar arasında kararlı kovalent bağ oluşturacak şekilde bir başka reaktif, metakriloksipropiltrimetoksolan birleştirme ajanı olarak kullanılmıştır. Numune çözeltisinin pH'si, adsorban miktarı, özütleme zamanı, geri alma çözeltisi tipi ve derişimi gibi özütleme verimliliği üzerine çeşitli değişkenlerin etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Aynı zamanda, adsorpsiyon işleminin termodinamik ve kinetik özellikleri de incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, Cr(VI) için belirlenmiş dSPE-AAS yönteminin zenginleştirme faktörü; LOD ve doğrusal aralığı sırasıyla 98, 0,29 µg L<sup>-1</sup> ve 4-140 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem, farklı su numunelerinde Cr(VI) analizine başarıyla uygulanmış ve gerçek numune analizinde güvenilirliği ve uygulanabilirliği kanıtlanmıştır.

Sharma ve Pant (2009), Amberlite XAD-16'yı gallik asit ile modifiye ederek şelatlaştırıcı adsorban elde etmişlerdir. Hazırlanan adsorban Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayininde kullanılmıştır. Çalışılan elementler için zenginleştirme faktörleri sırasıyla 300, 200, 400, 285, 7, 300 ve 400,

adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 216, 180, 403, 281, 250 ve 344 mol/g'dır. Nehir suyu örneklerine standart ilave yapılarak analizler yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Saygı vd. (2008), doğal su numunelerindeki krom türlerinin miktarını atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmeden önce bir katı faz öztüleme prosedürü oluşturulmuşlardır. İşlem Cr(VI)-Dowex M4195 şelatlaştırıcı reçinesinin katı faz öztülemesine dayanır. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmesinden sonra, yöntem toplam kromun tayini için uygulanmıştır. Cr(III) seviyesi, toplam krom ve Cr(VI) seviyeleri arasındaki fark ile hesaplanmıştır. İşlem pH, geri alma çözeltisi tipi, matriks etkileri, numunenin akış hızı da dahil olmak üzere bazı analitik parametreler için optimize edilmiştir. Sunulan yöntem doğal su numunelerinde kromun türlemesi için tatmin edici sonuçlarla uygulanmıştır (geri kazanımlar>%95, RSD<%10). Krom türlerinin tayininde alev atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Sonuçlar, NIST SRM 2711 Montana toprağı ve GBW 07603 Bush dalları ve yaprakları kullanılarak kontrol edilmiştir.

Li-Qing Peng vd. (2017); su ve sebze sularından biyopestisitleri öztülemek için bir siklodekstrin esaslı minyatür katı faz öztüleme yöntemi geliştirmişlerdir. Analitler, Kuadrapol Uçuş Zamanlı Tandem Kütle Spektrometresi ve Ultra-yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi'nin birleştirilmesiyle oluşan bir sistemde tespit edilmiştir. Katı faz öztüleme (SPE) yönteminde, sıvı örnek çözeltisi, 40 mg HP- $\beta$ -CD ile doldurulmuş paketlenmiş bir kolondan geçirilir ve sonrasında hedef analitler adsorbe edilir. Son olarak metanol-asetik asit (90:10, v/v) ile bir toplama tüpüne alınmıştır. Gözlenebilme sınırları, su ortamında, 3,73-16,51 ng/mL, portakal suyu ortamında 2,62-13,23 ng/mL ve domates suyu ortamında 1,76-10,35 ng/mL arasındadır.

Khan vd. (2011), aktif silica üzerine 8-hidrosikinaldini tutturarak katı faz öztüleme tekniğı ile biyolojik ve farmakolojik numunlerden Al'yi ayırmak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bununla birlikte alüminyumun morin ile kompleks haline getirip bulutlanma noktası öztülemesiyle de zenginleştirip spektrofotometri ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem katkılı numune analizleri ve sertifikalı referans maddeler ile geçerli kılınmıştır. Geliştirilen yöntemin diyaliz sıvısı numunesindeki ve saç numunesindeki zenginleştirme faktörü 25, gözlenebilme sınırı ise 0,34  $\mu$ g/L olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin 20  $\mu$ g/L derişimdeki çözeltinin tayinindeki bağıl standart sapması %10'dan düşüktür. Çalışma sonucunda böbrek hastalarının saçlarındaki Al seviyesi sağlıklı gruba göre daha fazla bulunmuştur.

Sereshti vd. (2016), adsorban olarak yenilikçi, termal olarak indirgenmiş grafen (TRG), modifiye edilmiş silis destekli 3-aminopropiltrietoksisilan (SiO<sub>2</sub>-APTES)

sentezlemişler ve Fourier dönüşümü-kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskopisi SEM teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Adsorban Cr(VI)'nın SPE tekniğinde kullanılmıştır. Cr(VI), difinilkarbozit kompleksi halinde UV-VIS spektrometresi ile ölçülmüştür. Örnek çözeltisine sodyum dodesil sülfat (SDS) ekleyerek adsorban yüzey aktif hale getirilmiştir. Özütleme çözeltisinin türü ve hacmi, pH, DPC miktarı, SDS, adsorban, özütleme zamanı ve tuz derişimi gibi ana deney değişkenlerinin özütleme verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 1,3-40 ng mL<sup>-1</sup> lik bir doğrusal aralık elde etmişlerdir. Cr(VI) için gözlenebilme sınırı 25 mL'lik bir numune hacmi kullanıldığında 0,4 ng/mL olarak tespit etmişlerdir. Gün içi ve günler arası kesinlikler sırasıyla %2,3 ve %7,9'dur. Zenginleştirme faktörü (EF), 167 olarak hesaplamışlardır. Teknik, musluk, nehir, kanalizasyon ve yeraltı suları örneklerinde eser seviyelerinde Cr(VI) tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Wadhwa vd. (2014), yeni adsorban olan polihidroksibutirat-b-polietilenglikolu, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayininden önce Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanmışlardır. pH, adsorban miktarı, akış hızı ve örnek hacmi gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Zenginleştirme faktörünü 50 olarak bulmuşlardır. Gözlenebilme sınırı Cu(II) için 0,32 µg/L ve Pb(II) için 1,82 µg/L olarak belirlemişlerdir. Geri kazanma değeri %95'in üzerinde bulunmuştur. Bağlı standart sapma %6'dan daha azdır. Bu yöntem başarılı bir şekilde su ve yiyecek örneklerinde bakır ve kurşun analizi için uygulanmıştır.

Karadaş vd. (2013), amberlite XAD-4 reçinesini 2,6-piridindikarboksaldehit ile işlevselleştirmiş ve Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) ve Mn(II)'nin zenginleştirilmesinde kullanmış ve tayin ise atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reçine üzerindedutunan metal iyonları 1 mol/L HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile toplanmış ve alevli atomik absorpsiyon sisteminin nebulizer sistemine direkt gönderilmiştir. Gözlenebilme sınırları, Cd(II) için 0,13 µg/L, Cu(II) için 0,29 µg/L, Mn(II) için 0,23 µg/L, Co(II) için 0,58 µg/L ve Pb(II) için 2,19 µg/L bulunmuştur. Zenginleştirme faktörleri Co(II) için 23,6 ve Mn(II) için 28,6'dır. Önerilen yöntem doğal su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Madrakian vd. (2010), silika jeli 2,4,6-trimorfolin-1,3,5-triazin ile modifiye ettikten sonra Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için katı fazözütleyicisi olarak kullanmışlardır. Geri alma çözcüsü olarak 2 mL 1 M HCl kullanmışlardır. Yöntemin geri kazanma verimi tüm elementler için % 99, zenginleştirme faktörü Ni ve Co için 100, Cd ve Zn için 50, gözlenebilme sınırları ise Ni(II) için 0,23 µg/L, Co(II) için 0,20 µg/L, Cd(II) için 0,29 µg/L ve Zn(II) için 0,34 µg/L; kullanılan katı



fazın adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla Ni(II) için 670 µg/g, Co(II) için 833 µg/g, Cd(II) için 590 µg/g ve Zn(II) için 526 µg/g'dır.

#### 1.4. Türleme

Toplam metal derişimlerinden ziyade, bir örnekteki ağır metallerin kimyasal formları ve bağlanma şekilleri, onların hareketliliği, biyoyararlılığı ve ekozehirliliğinin değerlendirilmesi daha da önemlidir. Bu sebepten dolayı toplam element derişimi yanında elementlerin farklı türlerinin tanımlanmasını öngören "türlendirme" kavramı ortaya çıkmıştır. Türleme materyaldeki mevcut bir elementin farklı olarak tanımlanmış türleri, yapıları veya fazlarının kalitatif veya kantitatif olarak belirlenmesidir. Elementlerin kimyasal formlarının belirlenmesinde; tanecik büyüklüğü, polarite, iyonik yükü, bağlanma özelliği ve redoks özelliği gibi fiziksel özelliklerden yararlanır.

Son yıllarda çevre kirliliği ve bu kirliliğe sebep olan elementlerin zehirli etkileri üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Çevrede eser elementlerin bulunabilirliği, dağılımlarının tespit edilmesi, organizmada birikmeleri, biyolojik sistemlere faydaları, su ve kara ortamı canlıları için zehir etkilerinin belirlenmesi yalnızca eser element türlerinin anlaşılmasıyla mümkün olabilmektedir.

Besin insan vücuduna giren eser elementlerin asıl kaynağıdır. Diğer kaynaklar su ve havadır. Birçok eser elementin derişimi ve kimyasal formlarının sağlık açısından gereklilik ve zehirliliği arasındaki ilişkiyle ilgili birçok kanıt bulunmaktadır. Örneğin, gerekli element olarak sınıflandırılan kromun biyolojik etkisi yükseltgenme basamağına bağlıdır. Cr(VI) formu zehirli hatta bazı bileşikleri kanserojen özelliklere sahipken, Cr(III) formu biyokimyasal olarak yararlıdır.

Bir element değişik örneklerde, aşağıda verilen değişik kimyasal türlerde olabilir:

- Partiküllerin yüzeyinde iyon değiştirme yerlerinde bulunabilirler.
- Yüze adsorbe olmuş bir şekilde bulunabilirler.
- Belirli iyonlarla çökerek katı bir faz oluşturabilirler.
- Farklı türlerle birlikte çökebilirler. Özellikle ortamda demir ve mangan hidroksit varsa bunlarla birlikte çökebilirler.
- Organik ve inorganik moleküllerle kompleks oluşturabilirler.
- Bir mineralin yapı bileşeni olabilirler.

Farklı formdaki element türlerinin analizi için özellikle etkin bir ayırma işlemi uygulanmalıdır. Daha sonra uygun ve duyarlı bir yöntemle analiz edilmelidir. Genellikle

türleme yöntemleri bir ya da daha fazla basamaktan meydana gelir. Ayırma basamakları; filtrasyon, diyaliz, iyon değiştirme ve özütleme gibi işlemlerin kullanılmasıyla yapılmaktadır. Eser element türlerinin analizi için uygulanan basamaklar fazla karışık olmamalı, element kayıpları ve kirlenme riskinin en az olduğu işlem basamakları seçilmelidir (Kaplan, 2008).

#### **1.4.1. Literatürde yer alan bazı türleme çalışmaları**

Z. Bahadır vd. (2016), su örneklerinde bulunan inorganik Cr türlerinin (Cr(VI) ve Cr(III)) tayini ve zenginleştirilmesi ile ilgili ayırıcı sıvı-sıvı mikroözütme ve toplam-yansımali X-ışını flöresan spektrometri temelli yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Cr tayininde en yüksek hassasiyetin sağlandığından emin olmak için, Cr türlerinin özütme yöntemini etkileyen değişkenler (pH, örnek hacmi, ayırıcı çözücü, kompleksleştirici madde, organik çözücü, ısı) ve TXRF koşullarını (örnek hacmi, kurutma modu, ölçüm süresi, iç standardizasyon) etkileyen şartlar dikkatlice değerlendirilmiştir. Gözlenebilen en düşük Cr 0,8 µg/L olarak bulunmuştur. Bu değer, içme suyunda kabul edilen en yüksek Cr içeriğinden önemli ölçüde daha düşüktür. 5 ile 4000 µg/L aralığında iyi bir doğrusallık ( $R^2 = 0,9937$ ) elde edilmiş olup bu da DLLME + TXRF yönteminin hem içme suyu hem de atık su örneklerinin analizinde kullanılabilir olduğunu göstermiştir. DLLME + TXRF yöntemlerinin sağladığı diğer üstünlükler ise; çok küçük miktarlarda reaktif kullanımına elverişli olması, basitliği soğutma ortamına ve gaz tüketimine gereksinim duymamasıdır.

Xiaoyu Jia vd. (2016), bu çalışmada adsorban olarak sentezlenen N,N-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diaminefunctionalizedpoly (chloromethylstyrene-co-styrene) sürekli katı faz özütme yönteminde çevre sularındaki kromun zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Atık sularda bulunan Cr(III) ve Cr(VI) eser miktarlarının türlemesi sürekli katı faz özütlemesinden sonra kısa kolonlu HPLC-ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntem sayesinde güvenilir sürekli zenginleştirme ve çift teknikli tayin sağlanmıştır. En uygun koşullar altında 30 mL'lik numune çözeltisinde Cr(VI) ve [Cr(III)-EDTA] için sırayla 105 ve 128 kat zenginleştirme elde edilmiştir. Cr(VI) ve [Cr(III)-EDTA] türleri için bulunan LOD değerleri sırasıyla 0,0068ng/mL ve 0,0041 ng/mL, bağıl standart sapma değerleri (RSD) ise %4,3 ve %3,6 şeklinde bulunmuştur. Standart referans madde olarak GSBZ50027-94 numaralı madde kullanılmıştır. Yöntem kolay, basit, adsorpsiyon/desorpsiyon hızlı, yüksek zenginleştirme ve düşük LOD değerlerine sahiptir. Geliştirilen yöntem atık su örneklerine uygulanmıştır.

Hamid Shir Khanloo vd. (2015), Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi ve zenginleştirilmesi için katı faz özütleme yönteminde adsorpsiyon malzemesi olarak aminfonksiyonlu gözenekli silis nanopartiküller (NH<sub>2</sub>-UVM-7) bir adsorban kullanmışlardır. Su örneklerinde NH<sub>2</sub>-UVM-7 kullanılarak yapılan ön deriştirme ve türleme çalışmalarında Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarından sadece Cr(VI) iyonları en uygun pH'de NH<sub>2</sub> grubuyla kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Su örneklerindeki krom derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin edilmiştir. En uygun koşullar altında elde edilen doğrusal kalibrasyon eğrisi, saptama limiti ve deriştirme katsayısı sonuçları sırası ile 6-320 µg/L, 1.2 µg/L ve 66.7 (RSD<%5) dır. Nanoadsorban ile yapılan zenginleştirme işlemi sonucunda elde edilen geri kazanım Cr(VI) için %96, Cr(III) için %5'den az bulunmuştur. Geliştirilmiş NH<sub>2</sub>-UVM7 tabanlı SPE/F-AAS yöntemi gerçek su örneklerinde Cr(VI) ve Cr(III) türlemesi ve tayini için yeterli hassasiyete ve basitliğe sahiptir. Düşük tayin sınırları ve büyük zenginleştirme katsayısı, bu yöntemin başlıca üstünlükleridir.

Hong-Mei Jiang vd. (2013), Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi için grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometre ile birlikte manyetik katı faz özütlemesi (MSPE) kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. MPSE olarak Zinkon-tutturulmuş silika yüklenmiş manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano partiküllerini (Zincon-Si-MNPs) kullanmışlardır. Toplam krom pH 6,5 da tutunurken Cr(III) pH 9,1 de adsorban üzerinde kantitatif olarak tutunmuş, krom türleri 2 mol/L HCl ile geri alınmış ve FAAS'de tayin edilmiştir. Cr(VI) derişimi, toplam Cr derişiminden Cr(III) derişimi çıkarılarak hesaplanmıştır. Krom türlerinin özütleme etkinliğini ve ayrılmasını etkileyen tüm değişkenler pH, elüentin derişimi ve hacmi, örnek hacmi, yabancı iyonların etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Yöntemin gözlenebilir sınıırı (LOD) Cr(III) ve Cr(VI) için 0,016 ng/mL, 0,011 ng/mL ve zenginleştirme faktörleri 100 ve 150 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemin kesinliği (bağıl standart sapma RSD, n=7) 0,1 ng/mL'de Cr(III) ve Cr(VI) için, sırasıyla %6,0 ve %6,2 bulunmuştur. Önerilen yöntemde standart referans madde analizi de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem Cr(III) ve Cr(VI) ilaveli göl ve çeşme suyu örneklerine uygulanmış ve %88 ve %109 geri kazanımlar elde edilmiştir.

Alves vd. (2013), Moringa oleifera kabuklarını katı faz özütleyicisi olarak sulu ortamdaki kromun seçici olarak zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Akış enjeksiyon sistemi ve tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Moringa oleifera kabukları pH 7-9 aralığında Cr(III) iyonlarını tutarken, pH 1-2 aralığında Cr(VI) iyonlarını tutmuştur. Zenginleştirme sistemi ile ilgili değişkenlerin en uygun şartlarını belirlemede tam faktörlü tasarım ve Doehlert tasarımı kullanılmıştır. Cr(III) ve

Cr(VI) için bulunan gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,92 ve 2,45  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve kesinlik sırasıyla %1,63 ve %0,08. Farklı sulu ortamlarda elde edilen geri kazanma verimleri en az Cr(III) için % 88 ve Cr(VI) %81'dir.

Yu vd. (2012), Cr(III) ve krom türlerinin zenginleştirilmesi ve online olarak ayrılmasında çoklu duvarlı karbon nanotüpleri adsorban olarak denemişlerdir. Yüzeysel fonksiyonel grupları ve negatif yüklü çoklu duvarlı karbon nanotüpleri Cr(III)'ün adsorpsiyonuna uygundur. Cr(VI) ise bu adsorbanın yüzeyinde herhangi bir tutunma yapmamıştır. Tutunmuş olan Cr(III) iyonlarını %10'luk nitrik asit çözeltisi ile geri kazanmışlardır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresini tayin basamağında kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörü 22, gözlenebilme sınırı 1,15  $\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur. Cr(VI), Cr(III)'e indirgendikten sonra toplanan krom analizi yapılmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans madde kullanılarak araştırılmış, atık sularda kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiştir.

Sun ve Wu (2012), bulutlanma noktası özütlemeye yöntemiyle ultra eser derişimdeki Cr(III) iyonları için yöntem geliştirmiş ve GFAAS ile tayin etmiştir. Cr(VI) iyonlarını Cr(III) iyonlarına indirgedikten sonra toplam krom miktarını tayin etmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 83,5, tayin sınırı 0,02  $\mu\text{g/L}$  olarak bulmuşlardır. Yöntemi insan kanı serumunda uygulamışlardır.

Uluözlu vd. (2009), krom türlemesi için yeni bir metot sunmuşlardır.  $\text{Ni}^{2+}/2$ -Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asitin birlikte çöktürme yöntemiyle Cr(III) iyonlarının çökmesi sağlanmış kantitatif olarak kazanmışlardır. Cr(VI) iyonlarını  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve etanol ile Cr(III) iyonlarına indirgeyerek yöntemi uygulamış, toplam krom miktarını bulmuşlardır. Derişirme faktörünü 50, gözlenebilme sınırını (LOD) 1,33 $\mu\text{g/L}$  olarak hesaplamışlardır. Geliştirilen metodu başarıyla doğal su ve gıda (balık, beyaz peynir, siyah çay, haşlanmış buğday, dana eti) örneklerine uygulamışlardır. Yöntemin doğruluğunu çay, çalı dalı ve yaprakları sertifikalı referans maddeler ile göstermişlerdir.

Tüzen ve Soylak (2006), gerçek örneklerde krom türlemesi için Cr(III) iyonlarının ditizon ile kompleksinin Chromosorb 108 reçinesinde adsorpsiyonunu esas alan yeni bir metot önermişlerdir. Cr(VI) iyonlarını derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /etanol çözeltisiyle Cr(III) iyonlarına indirgeyip toplam krom miktarını tayin etmişlerdir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesini 4,5 mg/g Cr(III) olarak belirlemişlerdir. Cr(III) iyonu için tayin sınırı (LOQ) 0,75g/L bulmuşlardır. Yöntemi gerçek örnekler ile sertifikalı referans maddelere başarıyla uygulamışlardır.

Zhu ve Li (2001), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarını Lemna minor ile ayırmak ve zenginleştirmek için bir yöntem geliştirmişlerdir. Tayin basamağında elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem kullanmışlardır. Örnek çözeltilerindeki Cr(III), pH 1’de seçici olarak Lemna minor adsorbanına çalkalama tekniği ile tutturulmuş ve santrifüjlenerek, ayrılmıştır. Kalan çözeltiye tekrar Lemna minor katılarak çözelti pH’sı 5’e ayarlanmış ve Cr(VI) iyonları adsorbanda tutunmuştur. Adsorbantlarda alıkonan iyonlar agar çözeltisi ile geri alındıktan sonra tayin edilmişlerdir. Gözlenebilme sınırı Cr(III) için 0,01 µg/L ve Cr(VI) için 0,03 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem su örneklerine uygulanmıştır.

Bagheri vd. (2000), 2-merkaptobenzimidazol ile yüklenmiş silika jeli (MBI-SG), su örneklerindeki Fe(II) ve Fe(III)’ün türlendirilmesinde ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Türlendirme, Fe(III)’ün kolonda seçici olarak tutunmasına ve Fe(II)’nin tutunmamasına dayanır. Kolonda alıkonan Fe(III), SCN<sup>-</sup> çözeltisi ile geri alınmıştır. Tayin basamağında UV-GB ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem kullanılmıştır. Çalışma pH’si 2 olarak belirlenmiştir. Yöntem, dört farklı su örneğine, yüksek doğruluk(>%99) ve iyi kesinlikle (bağıl standart sapma <%5) uygulanmıştır.

Torres vd. (2009), yaptıkları bir çalışmada biyolojik örneklerde toplam cıva ve inorganik cıva tayini için CVAAS yöntemini geliştirmişlerdir. İnorganik cıva miktarını bulmak için örnekler TMAH (tetrametilamonyum hidroksit) ile muamele edilerek çözülmüş, toplam cıva miktarını bulmak için ise örnekler asit çözeltisiyle mikrodalga fırında çözülmüştür. Toplam cıva ve inorganik cıvanın arasındaki farktan metil cıva miktarını hesaplamışlardır. Yöntem belgeli referans madde (CRM), köpekbalığı karaciğeri ve midye dokusuna başarıyla uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı inorganik cıva için 0,02 mg/g, toplam cıva için ise 0,04 mg/g olarak bulunmuştur.

Narin vd. (2007), katı faz özütleme yöntemi kullanarak kromun türlendirmişler ve FAAS ile tayin etmişlerdir. Cr(VI) kompleksleri APDC ile oluşturulmuştur. Katı faz özütleme işlemi Amborsorb 563 dolgulu mini kromatografik kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Kolonda tutunan Cr(VI), asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak geri alınmıştır.

## **1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi**

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) temel çalışma prensibi, elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonun ölçülmesidir.

Atomların ışını absorplamasıyla, atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Absorpsiyon miktarı temel düzeyde bulunan atom sayısına bağlıdır.



**Şekil 1.2.** Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS).

ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı, son yıllarda atomik spektroskopi alanında sıkça kullanılmaktadır. Analitik uygulamalarda, alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan daha çok tercih edilmektedir (Demir, 2012).

### **1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre**

1955 yılından sonra geliştirilmiş spektrometrik bir yöntem olan atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik ışının gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışının şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elemental hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır. Bu işlem için izlenebilecek yollardan biri, elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesidir. İkinci yol ise elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilene kadar ısıtılmasıdır.

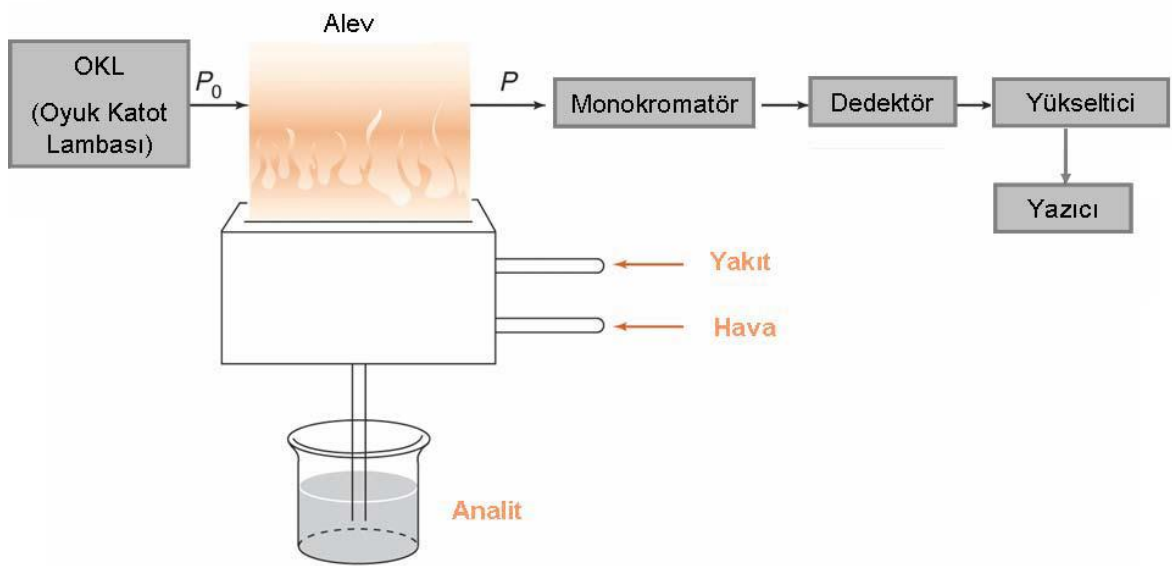
Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışına ile etkileşmesi sonucu sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Dolayısıyla atomların absorpsiyon ve emisyon spektrumları dar hat şeklindedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Rezonans hat, atoma ait en şiddetli ve en keskin hat olması ve maksimum adsorbsiyon göstermesi nedeniyle tercih

edilir. Absorbe edilen ışın miktarı ölçülerek, örnekte bulunan elementin derişimi tayin edilir.

Atomik absorpsiyon spektrometrisi iyi bir doğruluk ve kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ile biyolojik, klinik, çevresel, besin ve jeolojik örneklerdeki elementlerin veya metallerin eser ve ultra eser seviyelerini tayin edebilecek teknik olarak kabul edilir. Bu teknik bazı sınırlamalara sahip olsa da elemental analizlerde baskın olarak kullanılan bir tekniktir (Çetinkaya, 2015).

Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi; esas olarak aşağıda gösterilen bileşenlerden meydana gelir. Şekil 1.3'te AAS bileşenleri verilmiştir.

- İncelenen elementin dalga boyunu yayan bir ışın kaynağı,
- Örneğin atomlarına ayrıştırıldığı atomlaştırıcı,
- Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör,
- Işın şiddetinin ölçüldüğü dedektör,
- Kaydediciden (bilgisayar) oluşur (Trak, 2015).



Şekil 1.3. AAS'nin bileşenleri (Aydın, 2008).

### 1.5.1.1. Işın Kaynakları

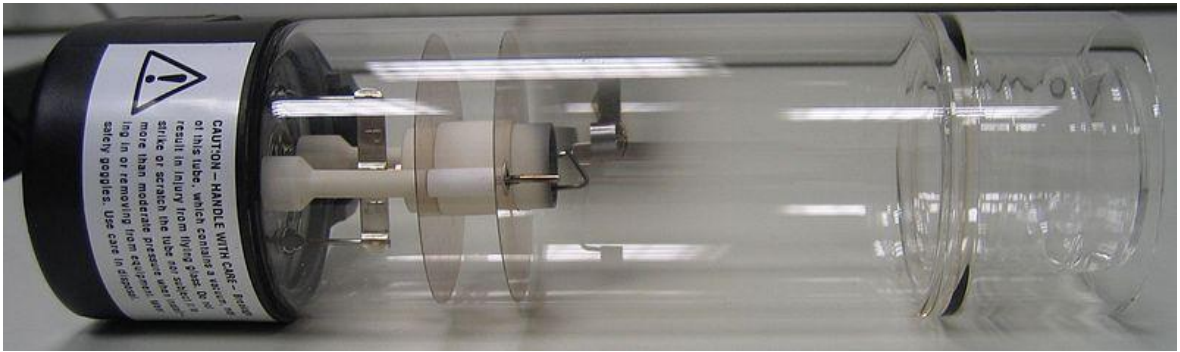
AAS'de incelenen elementler çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bundan dolayı sürekli bir ışın kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak

kullanmak cihaz tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan en önemli ışın kaynağı türü oyuk katot lambasıdır (Yılmaz, 2012).

### ✓ Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en yaygın kullanım alanına sahip ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bu kaynak 1-5 torr arasında basınca sahip argon veya neon gibi inert bir gaz ile doldurulmuş silindirik biçiminde cam bir lambadır. Katot, oyuk bir silindiridir ve analiz elementinin metalinden veya o metalin uygun bir alaşımından yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Şekil 1.4'te bir oyuk katot lambası verilmiştir.

Elektrotlar arasında uygulanan 100-400 V kadar bir potansiyel ile lamba içerisindeki inert gaz atomlarını iyonlaştırır. Oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır. Böylece bir atom bulutu oluşturabilir. Bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken kendilerine özgü dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar (Yalçinkaya, 2010).



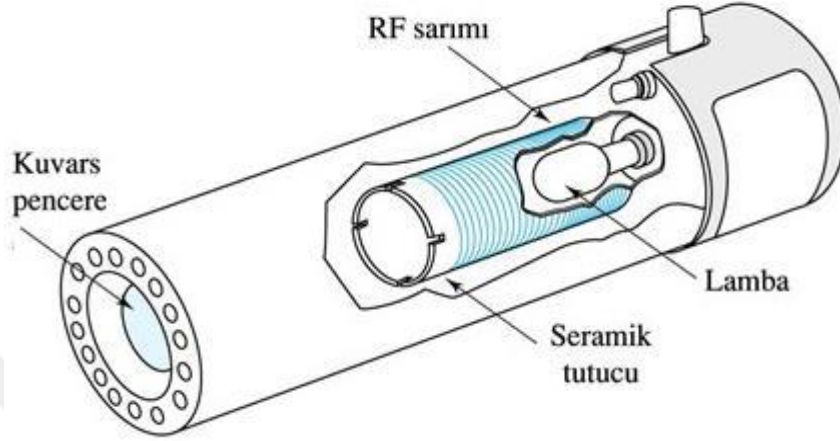
Şekil 1.4. Oyuk Katot Lambası

### ✓ Elektrotsuz Boşalım Lambaları

İlgilenilen metalin ya da tuzun küçük bir miktarı ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvarz bir tüpten yapılan bu lambalarda elektrot bulunmaz. Şekil 1.5'te bir elektrotsuz boşalım lambası verilmiştir. Elektrot yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınlar tarafından sağlanan alan yardımıyla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaştırılır ve oluşan iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni ile



hızlandırılır. Hızlanan bu iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpar ve bu atomları uyarırlar. Uyarılmış atomlar, temel enerji seviyelerine dönerken kendilerine özgü dalga boyunda ışın yayarlar. Bu lambalar daha çok uçucu ve absorpsiyon dalga boyu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır (Altunay, 2015).



Şekil 1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambası (Altunay, 2015)

#### ✓ Sürekli Işık Kaynakları

Hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon lambaları gibi lambalar sürekli ışık kaynaklarıdır. Sürekli ışık kaynakları, çok iyi karalılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışın yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Bu avantajının yanı sıra atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar (Kaplan, 2008).

Son yıllarda, oyuk katot lambalı (Line Source) alevli atomik absorpsiyon spektrometrelere (LS FAAS)'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı (Continuous Source) alevli atomik absorpsiyon spektrometrelere (HR-CS FAAS) cihazları geliştirilmiştir. Tayini mümkün olan analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanmaktadır. Sürekli ışın kaynağı 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambasıdır. Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrörlü sistemde çoklu element analizleri mümkündür (Aydın, 2016).

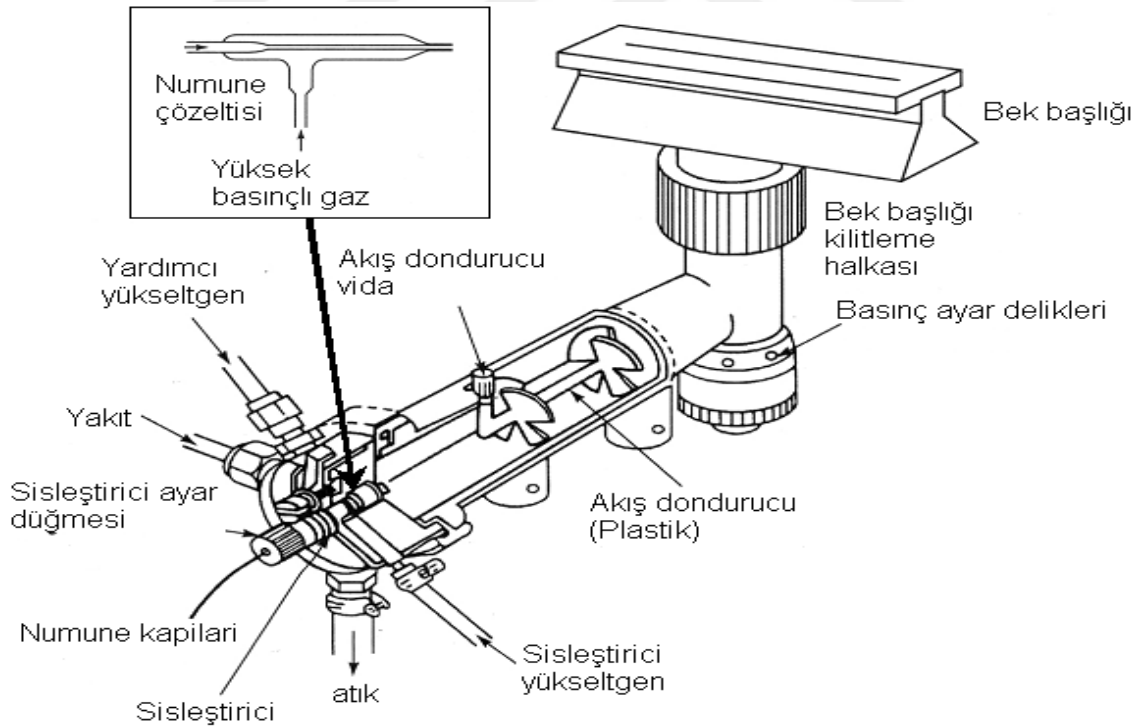
#### 1.5.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, analizi yapılmak istenen kimyasal türün temel haldeki serbest atomlarına dönüştürülmesini sağlarlar. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, AAS'de atomlaştırıcıların

çok önemli bir fonksiyonu vardır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak sınıflandırılabilir.

### ✓ Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar, yaygın olarak kullanılan en eski atomlaştırıcılardır. İlk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh vd. (1957) tarafından kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en sık kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok elemente uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve emisyonu çok düşüktür. Hidrojen hava alevi ise analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için kullanılmaktadır. Bazı bileşiklerin ayrışması için hava/asetilen alevi yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter (aleve dayanıklı) elementlerdir. Bu refrakter elementler için nitrozoksit (N<sub>2</sub>O)/asetilen alevi kullanılır (Gülmez, 2010). Şekil 1.6'da bir laminar akışlı bek verilmiştir.



Şekil 1.6. Bir Laminar Akışlı Bek (Demir, 2012)

Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. AAS'de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar Çizelge 1.1'de verilmiştir.

| Yanıcı Gaz | Yakıcı Gaz                     | Sıcaklık °C |
|------------|--------------------------------|-------------|
| Dogal gaz  | Hava                           | 1800        |
| Propan     | Hava                           | 1900        |
| Hidrojen   | Hava                           | 2000        |
| Asetilen   | Hava                           | 2300        |
| Asetilen   | Nitrozoksit (N <sub>2</sub> O) | 2800        |
| Asetilen   | Oksijen                        | 3100        |

**Çizelge 1.1.** Bazı alev türlerinin özellikleri (Eylenoğlu, 2008).

### ✓ Alevsiz Atomlaştırıcılar

Grafit fırın, elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en yaygın olarak kullanılan atomlaştırıcıdır. Çalışılan örnek hacmi 5-10 µL gibi küçük miktarlardır. Örnek mikropipet yardımı ile atomlaştırıcı ortamına verilir. Burada mikropipetle numunenin verilmesi için merkezi bir deliğe sahip ve her iki ucu açık olan silindirik grafit tüpte atomlaşma olur. Tüp yaklaşık 5 cm uzunluğa ve 1 cm'den daha az iç çapa sahiptir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit duvarlardan geçen bu akım nedeniyle fırın ısınır. Sisteme argon veya azot beslemesi yapılarak, grafitin yanması engellenir. Isıtma programı 4 basamaklıdır.

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

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir.

1. Çoğu metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Birçok element için ppb seviyelerinde tayine olanak sağlar (Ultraeser Analiz).
2. 5-50 µL gibi oldukça küçük hacimlerde çalışılabildiği için çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkânı sunar (Mikroanaliz).
3. Grafit fırında sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olmasına gerek yoktur homojen süspansiyonlar ve emülsiyonlar da analiz edilebilmektedir.

4. Doku, plastik, tırnak, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir (Yılmaz, 2013).

### **1.5.1.3. Monokromatör**

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir (Duman, 2015).

### **1.5.1.4. Dedektör ve Kaydedici**

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için kullanılan bileşene “dedektör” denir. Dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot, anot ve oluşan gerilimi artıran dinottan 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 ettiği süre içerisinde çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Dedektöre düşen ışık şiddeti devreden geçen akım ile orantılıdır. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorbansı, derişim vb. şeklinde okunur (Eser, 2013).

### **1.5.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler**

Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan tayin elementi sinyalinin değişmesine “girişim” denir. Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementlerin,

moleküllerin ve iyonların varlığı sebebiyle atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve/veya hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir (Erdoğan, 2012).

#### **1.5.2.1. Kimyasal Girişim**

Analitin absorpsiyon özelliklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemler kimyasal girişimlere neden olur. Kimyasal girişimlerin başlıca iki nedeni vardır. Birincisi zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşmasıdır. İkincisi ise yalın atomların, ortamda bulunan diğer atom ve/veya radikallerle tepkimeye girerek başka türlere dönüşmesiyle gerçekleşir.

Serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesi alevde görülen en önemli kimyasal girişimdir. Bu tepkimeler sonucunda oksitler, karbürler, hidroksitler veya nitrürler oluşabilir. Bu yüzden 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde tayin edilemezler. Örnek matrisi de kimyasal girişimlere neden olabilmektedir. Bir örnekte standarda göre daha az veya daha fazla ayrılan moleküller oluşursa, incelenen metalin derişiminin tayininde negatif veya pozitif hatalar gözlenebilmektedir. Bu girişimler, alev sıcaklığının yükseltilmesiyle giderilebileceği gibi kimyasal olarak da uzaklaştırılabilir. Diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir. Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle azaltılabilir (Kaplan, 2008).

#### **1.5.2.2. Fiziksel Girişim**

Deneysel çalışmalarda kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda aleve taşınan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişiklik gösterir. Bu değişiklik, birim hacimde çözelti başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilemez. Bu girişimi önlemek için çözelti seyreltilir veya yüzey gerilimini azaltıcı yüzey aktif maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Başka bir çözüm ise standart ekleme yöntemi uygulamasıdır (Tümay, 2014).

### 1.5.2.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcıda, atomların bir kısmı uygulanan sıcaklık nedeniyle iyonlaşırlar. İyonlarla atomların spektral hatları aynı dalga boyunda olmadığı için okunması gereken absorptans değerinden daha küçük değer okunmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda elementlerin birçoğu az veya çok iyonlaşır. Özellikle, yükseltgen olarak oksijen ve nitroz oksit kullanıldığı alevlerde, yüksek sıcaklıktan dolayı iyonlaşma önemlidir.  $Me \leftrightarrow Me^+ + e^-$  dengesi sonucu temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır. Bunu engellemek için örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi küçük başka bir element eklenmelidir. Li, Na ve K bu amaç için kullanılabilir (Bahadır, 2015).

### 1.5.2.4. Spektral Girişim

Spektral girişim; tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması veya bir başka bandın verdiği spektral bandın altında kalması halinde ortaya çıkar (Altın, 2013).

### 1.5.2.5. Zemin Girişimleri

Zemin girişimi, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu girişimler absorpsiyonda pozitif bir sapmaya sebep olur. Absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışımaya, seçilen dalga boyu ile aynı ise negatif hataya sebep olur. Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorptans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorptans bundan çıkarılmalıdır. Çift hat, sürekli ışık kaynağı ve Zeeman hat yarılması zemin etkilerinin düzeltilmesinde kullanılan üç yöntemdir (Bayburtlu, 2013).

## 1.5.3. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin

### 1.5.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

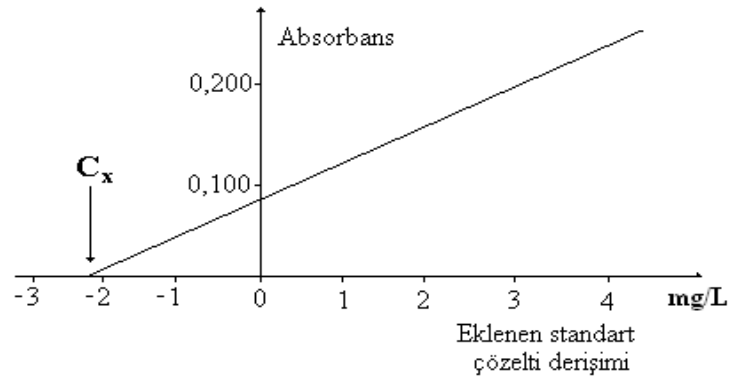
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde bütün kantitatif analizler Lambert-Beer yasası temel alınarak yapılır. Bu yöntem için, tayin edilecek elementi içeren bilinen derişimlerde en az üç standart çözelti hazırlanır. Standart ve örnek çözeltilerinin absorptansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorptansları grafiğe geçirilir. Elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorptans 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 (Ocak, 2014).

### 1.5.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Tayini yapılacak analit zengin bir matris ortamında bulunduğunda ortamdan kaynaklanan girişim etkileri oluşabilir. Ayrıca kalibrasyon çözeltilerinin örnekle benzer ortama sahip olmaması tayin basamağında hatalara sebep olabilir. Böyle çözeltilerin analizinde 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 kalibrasyon çözeltileri katılıp her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorbansları okunur ve katılan elementin derişime karşı absorbans grafiği çizilir. Şekil 1.7’de de görüldüğü gibi elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelir. Bu yöntemin olumsuzlukları, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzamasıdır (Yalçınkaya, 2010).



Şekil 1.7. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin ( $C_x$ ) bulunması için bir grafik örneği (Yalçınkaya, 2010).

### 1.5.4. 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 bütün analitik

spektroskopik yöntemlerde (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan analitik performansla ilgili terimler ve tanımlar aşağıda özetlenmiştir.

#### 1.5.4.1. Duyarlık

En düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Duyarlık için analitik ölçütler kalibrasyon duyarlığı ve analitik duyarlık olarak sayılabilir. Analitik duyarlık, cihaza, tayin edilen elementin cinsine ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağı olarak değişebilir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net %1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Altunay, 2015).

#### 1.5.4.2. Doğruluk

Bulunan sonuçlar doğal olarak “gerçek” kabul edilen değerle aynı olmalıdır. Doğruluk, ölçülen bir değerin gerçek kabul edilen değere olan yakınlığı ile belirtilir ve analitik işlemin, fazla sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin, gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile ifade edilir. Bu hata mutlak ve bağı hata olarak doğruluğun tanımında kullanılır (Altundağ, 2007).

#### 1.5.4.3. Kesinlik

Kesinlik, elde edilen sonuçların 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, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (1.1)$$

Burada;

$\bar{x}$  : Tüm ölçümlerin ortalaması,

$x_i$  : Her bir ölçümün sonucu,

$N$  : Ölçüm sayısıdır.



#### 1.5.4.4. Gözlenebilme Sınırı

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

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma \quad (1.2)$$

Burada;

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

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

$k$  : Bir katsayıdır.

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

Çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmek zenginleştirme yöntemlerinin başlıca amaçlarından biri olarak kabul edilir. Zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan gözlenebilme sınırı hesaplanır ve tayin elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur.

#### 1.5.4.5. Tayin Sınırı

Tayinin yapılabildiğı derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde  $k=10$  alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analitin derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır. Gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. (Kendüzler, 2003).

#### 1.6. Yarıklı Kuvars Boru (YKB)

Yarıklı kuvars boru, metal zenginleştirmede sık kullanılan yöntemlerden biridir. Alevli AAS' de örnek çözeltilisinin sadece % 10'luk kısmının aleve ulaşması ve atomların ışın yolunda kalış sürelerinin kısa olması duyarlığı etkilen faktörlerdir. Atomların ışın

yolunda kalış sürelerinin artmasını sağlamak için YKB kullanılabilir. Böylelikle Cd, Pb, In, Bi gibi metallerin duyarlılıkları artırılabilir. Şekil 1.8’de gösterildiği gibi boru iki yarığa sahiptir. İlk büyük olan yarıktır. Bu yarık alevin boru içerisine girmesini sağlar. İkinci yarık küçük olan yarıktır. Bu yarıkta alevin boruyu terk etmesini sağlar. Alevli AAS ile alınan sonuçlarla, yarıklı kuvars boru ile alınan sonuçlar karşılaştırıldığında bazı elementler için duyarlılığın 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.



**Şekil 1.8.** Yarıklı kuvars boru.

### **1.6.1. YKB ile Yapılan Bazı Çalışmalar**

Tanrıverdi (2012), yaptığı tez çalışmasında, kurşunun, FAAS yöntemiyle birlikte YKB kullanılmasıyla duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla YKB üç farklı şekilde kullanılmıştır. Birincisinde, kurşun atomlarının alevde kalma süresini artırılmış ve yaklaşık 11 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisinde, kurşun YKB’nin yüzeyinde biriktirildikten sonra metil izobütiletan (MIBK) ortama gönderilerek atomlaşma hızlandırmıştır. FAAS ile mg/L seviyelerinde analiz yapılırken, kullanılan tuzaklama yöntemiyle ng/mL düzeyinde tayinler yapılabilmektedir. Üçüncüsü basamakta ise YKB’nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. En fazla duyarlılık artışı üçüncü basamakta elde edilmiştir.

Osmanbaşoğlu (2011), yaptığı çalışmada, YKB ile tayin yaparken üç farklı yöntem kullanmıştır. İlk yaptığı yöntemde, sadece YKB kullanılarak ölçümler yapılmış olup bunun sonucunda hem Te(VI) hem de Te(IV) için 3,2 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkinci yöntemde, YKB’nin Te ile zenginleştirilmesi için kısık alevde gönderilen analit sayesinde YKB’nin iç yüzeyi Te ile doyurulmuştur. Daha sonra, alevde düşük hacimde (10-50  $\mu$ L) metil etil keton (MEK) gibi organik çözücünün gönderilmesiyle YKB yüzeyinde biriken Te türleri hızla atomlaşması sağlanmıştır. Bu tuzaklama yönteminde, 5 dakikalık toplama

süresi ve 6 mL/min analit çekiş hızında Te(VI) için 143 kat, Te(IV) için ise 142 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son basamakta ise, YKB'nin iç yüzeyi bazı metallere kaplanmış ve en yüksek duyarlılık artışı, Tantalum (Ta) kaplı YKB kullanılması sonucunda Te(VI) için 252 kat ve Te(IV) için ise 246 kat olarak hesaplanmıştır.

Bal (2011) çalışmasında, jelibon, bonibon ve lolipop gibi renkli şekerlemelerde bulunabilecek zehirli olan Pb, Cu ve Cd gibi metallerin tayini üzerinde çalışmıştır. Tayin basamağında alevli AAS ile birlikte YKB kullanılmıştır. Duyarlılığı arttırmak için kuvars boru, vanadyum ve molibden ile kaplanmıştır. Analizi yapılan örneklerden, bonibonda Cu 0,16-6,4 mg/L arası, Pb 0,5-1,4 mg/L arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Jelibonda ise Cu 0,2-0,5 mg/L arası, Pb 1,4 mg/L arası, Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Renkli şekerlemelerde sırasıyla Cu tayin sınırının altında, Pb 0,6-1,8 mg/L arası, Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Çikolatada ise Cu 3,2-4,05 mg/L arası, Pb tayin sınırının altında, Cd ise 0,6 mg/L olarak bulunmuştur. Şekerlemelerde elde edilen bazı değerlerin izin verilen değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Arslan vd. (2011), FAAS ile indiyum tayininde duyarlılık artırma çalışmalarını YKB-FAAS ve YKB-AT-FAAS kullanarak yapmışlardır. Yarıkli kuvars boruyu atomun toplandığı bir atom tuzağı olarak kullanmışlardır. Sinyal analitin tuzak yüzeyinde tutunmasından sonra 10 µL MIBK püskürtülmesiyle elde edilmiştir. Duyarlılık, YKB-AT-FAAS sistemi ile geleneksel FAAS'ye göre 400 kat ve YKB-FAAS'ye göre 279 kat geliştirilmiştir. Karakteristik derişim 3,63 ng/mL gözlenebilme sınırı 2,60 ng/mL olarak bulunmuştur. Örnek akış hızı 7 mL/min ve toplama periyodu 5 dakikadır. Bu çalışmalara ek olarak indiyum sinyali üzerine girişim yapabilecek bazı elementler çalışılmıştır. Tutunan indiyum türlerinin karakterizasyonu foto elektron spektrofotometri (XPS) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve indiyumun yarıkli kuvars borunun iç yüzeyinde In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak tutunduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu indiyum standart referans madde (Montana toprağı, SRM 2710) kullanılarak kontrol edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Cihaz ve Malzemeler

#### 2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada, UNICAM marka 939 model alevli atomik absorpsiyon spektrometre kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak PYE UNICAM marka oyuk katot lambası ve zemin absorpsiyonunu düzeltmek için döteryum lambası kullanılmıştır. Yanıcı gaz olarak asetilen, yakıcı gaz olarak da hava kullanılarak atomlaştırma ortamı oluşturulmuştur. Çalışılan Cr elementi için kullanılan deneysel parametreler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Cr elementi için kullanılan parametreler.

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Dalga Boyu (nm)            | 357,6 |
| Lamba Akımı (mA)           | 12    |
| Yarı Genişliği (nm)        | 0,5   |
| Asetilen Akış Hızı (L/min) | 1,5   |

#### 2.1.2. pH Metre

Bu çalışmada THERMO marka ORION STAR model dijital pH metre kullanılarak pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

#### 2.1.3. Adsorpsiyon Kolonu

Çalışılan elementin zenginleştirilmesi Amberlite CG-120 dolgu maddesi içeren kolonda adsorpsiyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan cam kolonların çözelti haznesi 250 mL, iç çapı 8 mm’dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1.** Cr metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon.

#### **2.1.3.1. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması**

Amberlite CG-120 dolgu maddesi, sırasıyla etanol, 1 M HCl çözeltisi ve ultra saf su kullanılarak yıkanmış ve 60°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Temiz bir cam kolonun en alt kısmına cam pamuğu yerleştirildikten sonra 0,5 g kurutulmuş adsorban eklenmiştir. Son olarak adsorbanın dağılmaması ve kanal oluşmaması için adsorbanın üzerine de bir miktar cam pamuğu sıkıştırılmıştır.

#### **2.1.4. Etüv**

Deneysel çalışmalarda kullanılan cam malzemelerin kurutulması işlemlerinde MEMMERT marka UN-110 model etüv kullanılmıştır.

#### **2.1.5. Ultra Saf Su Cihazı**

Deneysel çalışmalarda kullanılan ultra saf su, PURIS marka EXPE-UP Series model ultra saf su cihazından üretilmiştir.

### **2.2. Reaktif Çözeltilerin Hazırlanışı**

Çalışmalarda kullanılan çözeltiler, analitik saflıktaki metal tuzları veya derişik çözeltiler (nitrik asit, hidroklorik asit, etanol vb.) kullanılarak ultra saf su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan standart ve stok çözeltiler ise polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir.

### **2.2.1. Amberlite CG-120**

Bu çalışmada, ticari adı Amberlite CG-120 olan reçine adsorban olarak kullanılmıştır.

### **2.2.2. Krom Stok Çözeltileri, 1000 mg/L'lik**

Çözeltilerin hazırlanması işleminde Cr(III) için 0,385 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve Cr(VI) için 0,283g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacimleri 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.3. Krom Standart Çözeltileri, 50 mg/L'lik**

Krom için hazırlanan stok çözeltilerden (Madde 2.2.2.) 5 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.4. Alüminyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,895 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.5. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,393 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

### **2.2.6. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,208 g  $\text{ZnCl}_2$  (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.7. Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,484 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.8. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L' lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,367 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.9. Kobalt Stok Çözeltisi, 1000 mg/L' lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,341 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.10. Magnezyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 1,05 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen) tartılmış ve ultra saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.11. Mangan Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,308 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.12. Potasyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,259 g  $\text{KNO}_3$  (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.13. Sodyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik**

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,254 g  $\text{NaCl}$  (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.14. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 0,5 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 2,14 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.15. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 4,14 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.16. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 8,28 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.17. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 3,0 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 12,42 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.18. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 4,0 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 16,56 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.19. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 5,0 M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 20,7 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.20. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 M**

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 6,92 mL alınarak ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.21. Perklorik Asit Çözeltisi, 2,0 M**

Yoğunluğu 1,53 g/mL olan %61'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 21,54 mL alınarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **2.2.22. Saf Etanol**

Çalışmalarda Riedel-de Haën marka etanol kullanılmıştır.

### **2.2.23. % 5'lik HONH<sub>2</sub>HCl çözeltisi**

0,5 g HONH<sub>2</sub>HCl tartılıp saf suyla 10 mL'ye tamamlandı.

### **2.2.24. Kalibrasyon Çözeltileri**

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltileri, absorbans ile derişim arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı en az üç farklı derişimde, Cr standart çözeltilerinden (Bkz. Madde 2.2.3) belirlenen geri alma çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



### 2.2.25. Model Çözelti

Bu çalışmada 50 µg Cr(III) iyonu içeren 25 mL'lik örnek çözeltiler kullanıldı. Krom iyonu için stok çözeltiden (Madde 2.2.3) 1 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 25 ml'ye tamamlandı.

### 2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan sentetik çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda Amberlite CG-120 içeren kolondan 5 mL/min hızıyla geçirilmiştir. Kolonda tutunan Cr(III) iyonları, 5 mL 4 mol/L HCl ile geri kazanılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin edilmiştir.

Cr(III) iyonu, Amberlite CG-120'de %100 tutunur ve belirlenen geri alma çözeltisi ile % 100 geri kazanılırsa, tayin sonucunda teorik olarak bulunması gereken krom derişimi 5 mg/L'dir. Bu teorik değer ve deneysel olarak bulunan değerler ile geri kazanma verimleri aşıağıda verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi}(R) = \frac{\text{AAS ile bulunan derişim} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \times 100 \quad (2.1)$$

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri, deneysel çalışmalarda kullanılan geri alma çözeltileri ile hazırlanmıştır. Böylelikle, geri alma çözeltisi içindeki metal ortamı ile kalibrasyon çözeltileri birbirine benzetilmiş ve hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

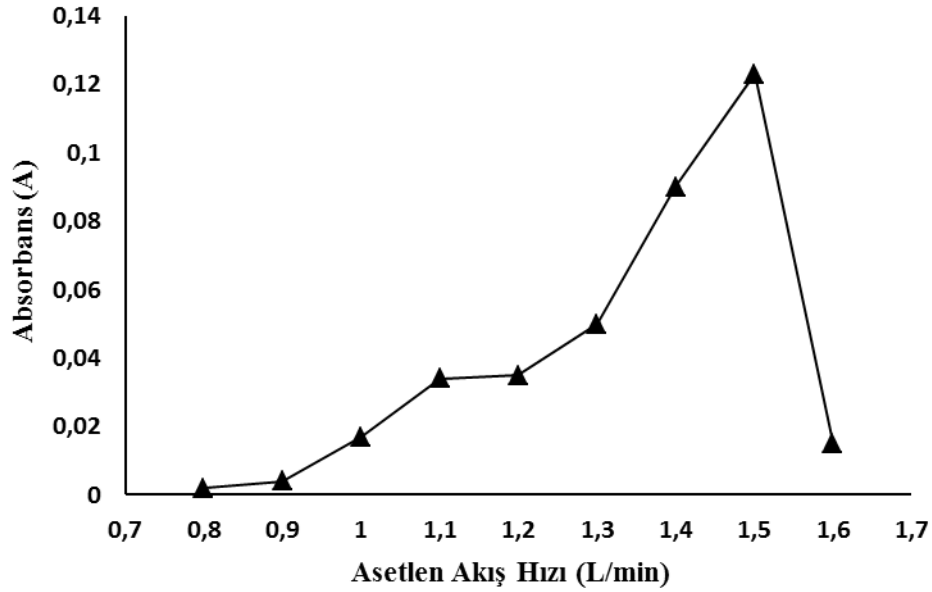
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. FAAS'de Gerçekleştirilen Optimizasyonlar

FAAS ile yapılan çalışmalarında Cr(III) analizlerini en doğru şekilde gerçekleştirebilmek için asetilenin akış hızı ve alev başlığı yüksekliği optimizasyonları gerçekleştirilmiştir.

##### 3.1.1. Asetilen Akış Hızının Krom Sinyaline Etkisi

Asetilen akış hızı 0,8-1,6 mL/min arasında değiştirilerek, içerisinde 5 mg/L Cr(III) iyonları bulunan sentetik çözeltiler FAAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen absorbands değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

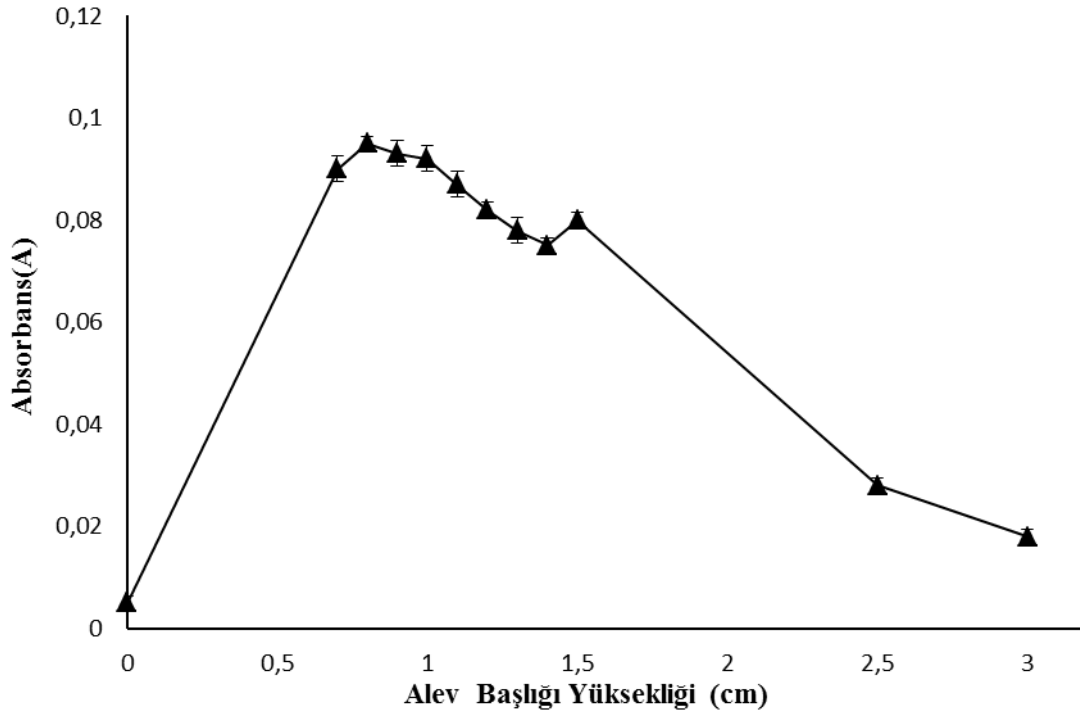


Şekil 3.1. FAAS'de asetilen akış hızının Cr sinyaline etkisi.

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi en yüksek absorbands değeri 1,5 mL/min asetilen akış hızında elde edilmiştir. Bu yüzden çalışmalarda asetilen akış hızı 1,5 mL/min olarak ayarlanmıştır.

### 3.1.2. Alev Başlığı Yüksekliğinin Krom Sinyaline Etkisi

Her metal için en yüksek atomlaşma verimi farklı yüksekliktedir. AAS'de en yüksek ve en doğru absorbans değerlerini elde edebilmesi için bu atomların ışın yolu ile örtüşmesi gerekir. Bu örtüşmeyi alev başlığının yüksekliğini optimize ederek elde edebiliriz. Şekil 3.2'de Cr sinyallerinin farklı alev başlığı yüksekliğine göre değişimi gösterilmiştir.



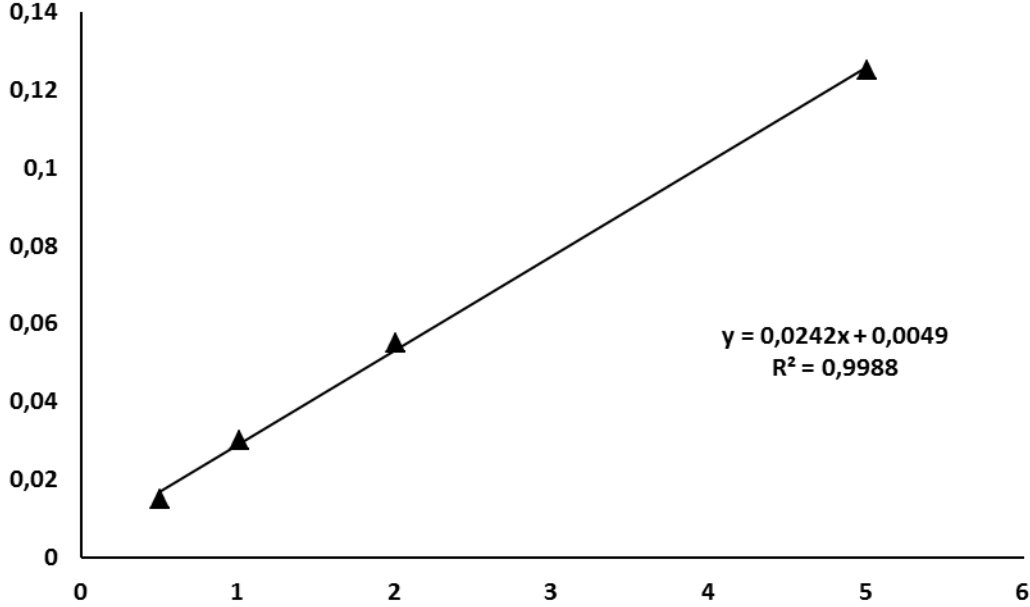
Şekil 3.2. Alev başlığı yüksekliğinin Cr sinyaline etkisi.

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi Cr için en yüksek absorbans değeri 0,8 cm değerinde elde edilmiştir. Sonraki çalışmalarda bu değer alev başlığı yüksekliği için kullanılmıştır.

### 3.1.3. FAAS'de Kalibrasyon Grafiği

4 M HCl ortamında 0,5-5 mg/L derişimleri arasında Cr(III) çözeltileri hazırlanmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda FAAS için standart çözeltilerin absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve bu eğri Şekil 3.3'de gösterilmiştir. LOD ve LOQ değerleri, çizilen kalibrasyon grafiğindeki en alt sınır değeri olan 0,50 mg/L Cr(III) çözeltisi kullanılarak bulunmuştur. Bu çözelti 13

defa okutulmuş ve elde edilen sonuçların standart sapması kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Cr için FAAS’de kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.1. Alevli AAS ile Cr tayininin analitiksel performansı.

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Doğrusal aralık, mg/L           | 0,5-5 |
| Gözlenebilme sınırı (LOD), mg/L | 0,18  |
| Tayin sınırı (LOQ), mg/L        | 0,6   |

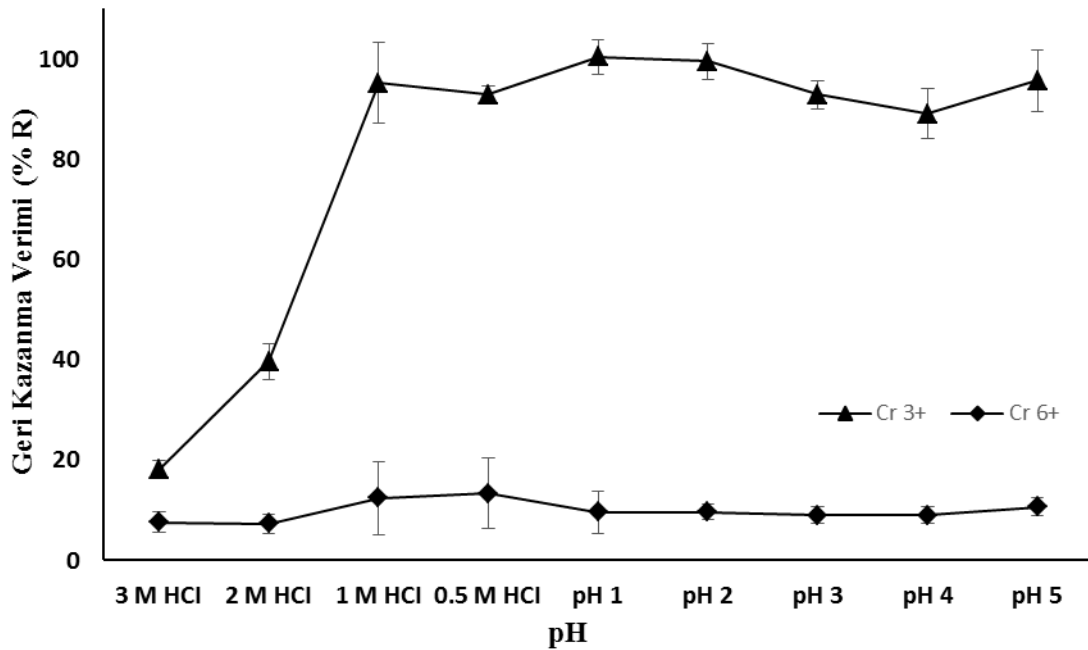
### 3.2. Kolon Tekniği ile Cr(III) Zenginleştirilmesi ve Toplam Krom Derişiminin Tayini

Bu çalışmada, kromun iki türü olan Cr(III) ve Cr(VI)’nın Amberlite CG-120 kolonu kullanılarak türlendirilmesi, zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Bunun için en uygun çalışma şartları araştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalar neticesinde kompleksleştirici kullanılmasına gerek kalmadan Amberlite CG-120 kolonunda Cr(III)’ün yeterli ölçüde tutunduğu belirlenmiş ve Cr(VI) ise (%R=<%10) tutunmadığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden en iyi tutunma ve geri kazanma şartlarının belirlenmesi Cr(III) için araştırılmıştır. Elde edilen en iyi şartlarda Cr(VI), Cr(III)’e indirgenerek toplam krom hesaplamaları yapılmıştır.

Toplam krom miktarını belirlemek için farklı miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) içeren sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Sentetik çözeltideki Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesi literatürde verilen yöntemle göre yapılmıştır. Bu amaçla 50 µg Cr(III) ve 50 µg Cr(VI) içeren 25 mL örnek çözeltisine 0,5 mL 2 M HCl ve sonra 0,5 mL %5 (w/v)'lik HONH<sub>2</sub>HCl eklendi (Filik, 2002; Sumida vd., 2005). Çözelti oda sıcaklığında 10 dakika bekletildi. Cr(VI), Cr(III)'e indirgindikten sonra çözelti pH 1'e ayarlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanarak toplam krom derişimi FAAS ile tayin edildi. Cr(VI) derişimi, toplam Cr derişiminden Cr(III) derişimi çıkarılarak hesaplandı.

### 3.2.1. Krom Türlerinin Geri Kazanma Verimine pH-Asitlik Etkisi

Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi, ayrı ayrı hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılarak çalışıldı. Bu amaçla, ayrı ayrı içerisinde 50 µg Cr(III) ve Cr(VI) iyonları bulunan 25 mL'lik sentetik çözeltiler, hidroklorik asit ve/veya sodyum hidroksit çözeltileri ile istenilen pH'lere ayarlandıktan sonra 0,5 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla Amberlite CG-120 kolonundan geçirilmiştir. Kolonda tutunan Cr ise, 10 mL 2 mol/L HCl ile geri toplandıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bulunan geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

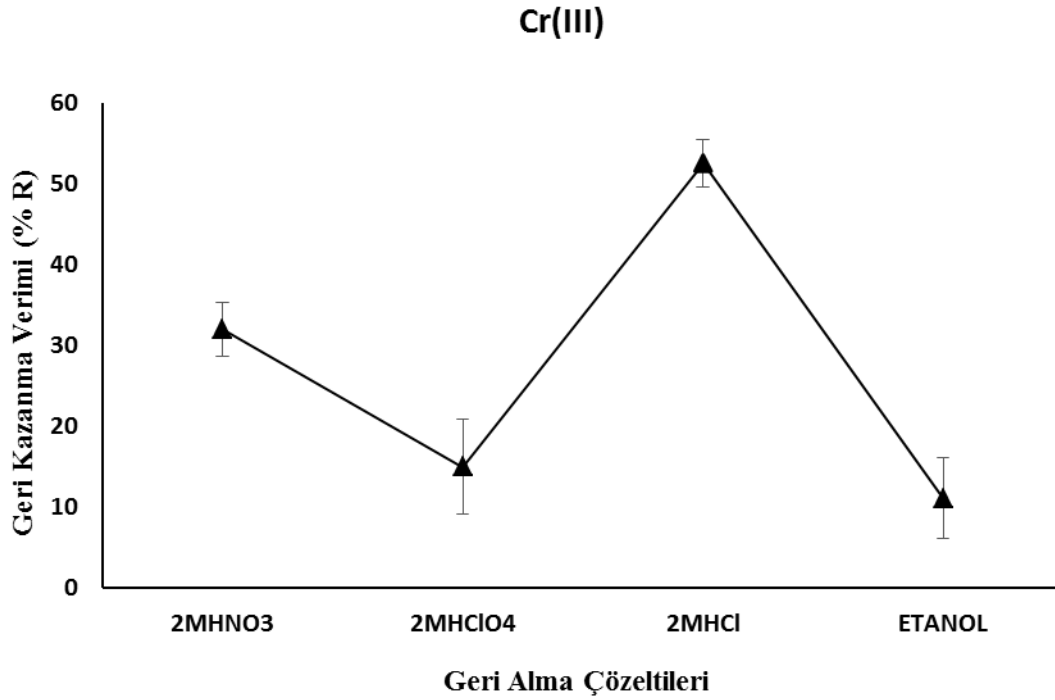


Şekil 3.4. Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanma verimine pH'nin etkisi.

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi Cr(VI)’nın pH 1-2 aralığında geri kazanma verimi oldukça düşük olmasına rağmen Cr(III)’ün aynı aralıktaki geri kazanma verimi oldukça yüksektir. Bu sonuçlar doğrultusunda Cr(III) için en yüksek geri kazanma verimine sahip olan pH 1 değeri pH’si olarak seçilmiştir.

### 3.2.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Kolonda tutunan kromu kantitatif olarak geri kazanabilmek için çeşitli geri alma çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler, HNO<sub>3</sub>, HCl, etanol, HClO<sub>4</sub>’tür. Bu çalışmada, içerisinde 50 µg Cr(III) iyonları içeren 25 mL’lik sentetik çözeltiler pH 1’e ayarlandıktan sonra kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

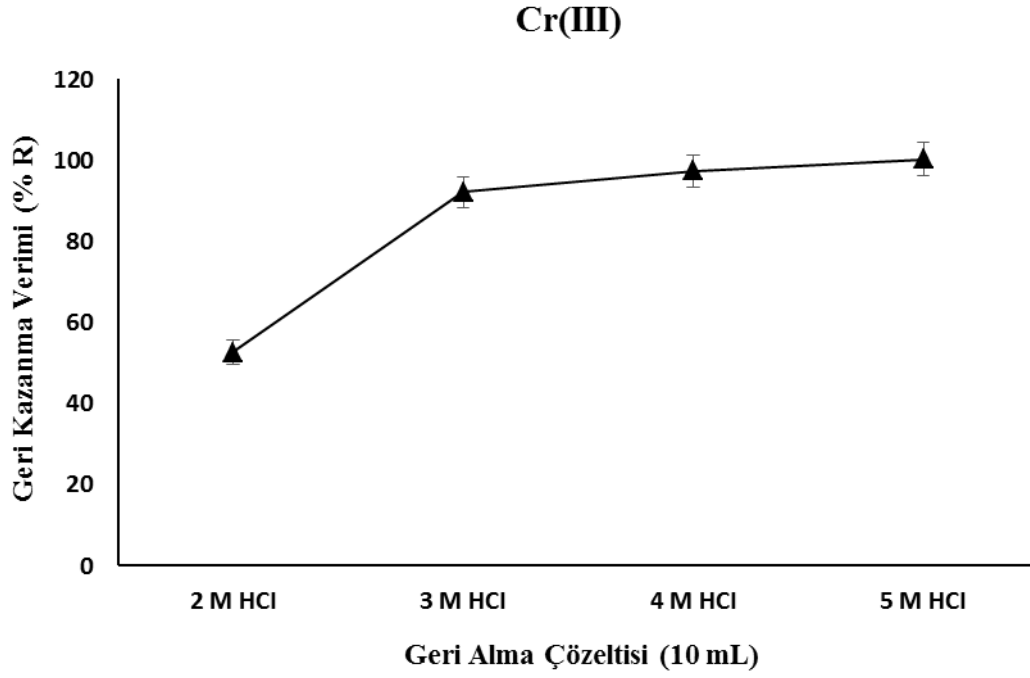


**Şekil 3.5.** Cr(III)’ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi.

Şekil 3.5 incelendiğinde kolonda tutunan Cr(III), 2 M HCl çözeltisi ile yüksek miktarda geri kazanılmaktadır. Bu yüzden ileriki çalışmalarda geri kazanma çözeltisi olarak HCl seçilmiştir.

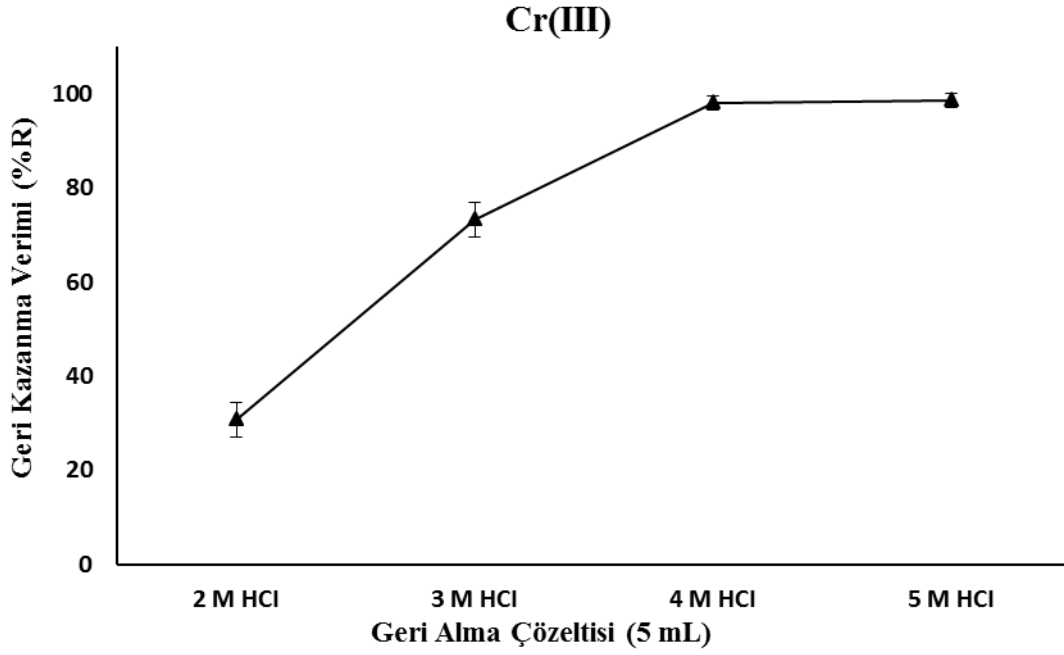
### 3.2.3. Geri Alma Çözeltisinin Derişiminin ve Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için geri kazanma çözeltisinin derişimi ve hacmi büyük önem taşır. Bu sebepten geri alma çözeltisinin derişim ve hacminin belirlenmesi amacıyla 50 µg Cr(III) iyonları içeren 25 mL'lik sentetik çözeltiler, 5-10 mL'lik farklı derişimlerdeki HCl çözeltileri ile geri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.6.** Cr(III)'ün geri kazanma verimine HCl derişiminin etkisi (10 mL).

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, 10 mL 4 ve 5 M HCl çözeltileri ile kolonda tutunan Cr(III) iyonlarını yüksek geri kazanma verimleri ile geri alınabilmiştir.



**Şekil 3.7.** Cr(III)'ün geri kazanma verimine HCl derişiminin etkisi (5 mL).

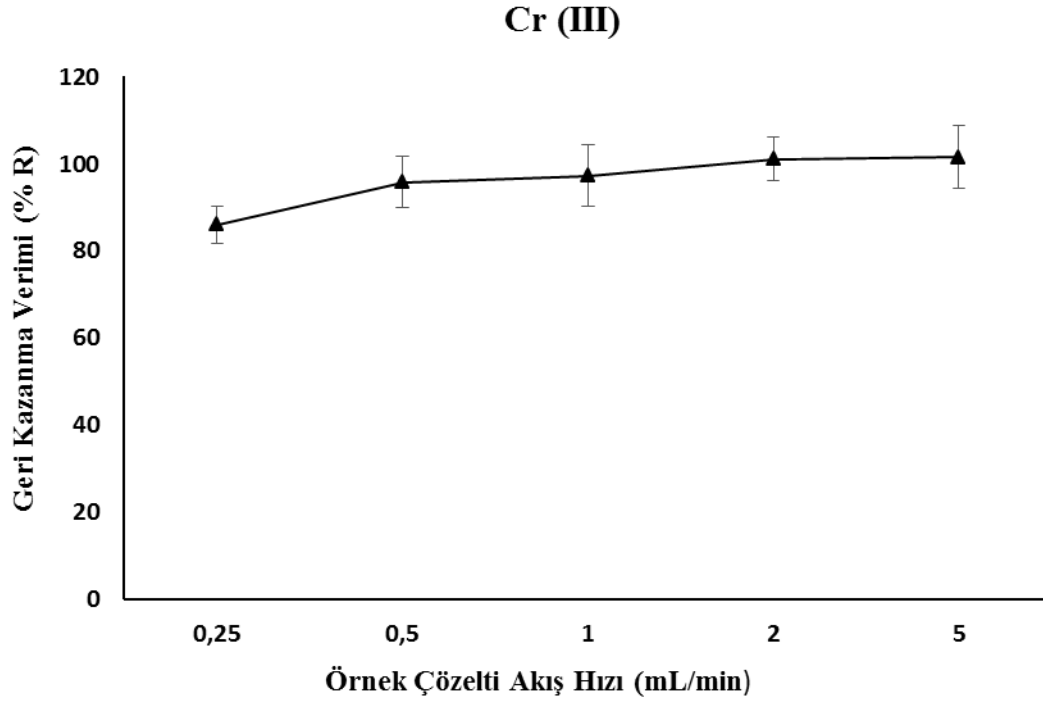
Bu bölümün ikinci basamağında yapılan çalışmada, 5 mL HCl'nin farklı derişimlerdeki çözeltileri ile çalışılmıştır. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi yine 4-5 M HCl ile yüksek geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi yüksek zenginleşme katsayısı elde edebilmek için HCl'in hacminin 5 mL olmasına karar verilmiştir. 4 ve 5 M HCl kullanıldığında yaklaşık aynı geri kazanma verimleri elde edilmesine rağmen daha az asit çözeltisi kullanmak için 4 M HCl tercih edilmiştir.

### 3.2.4. Örnek Çözeltisi ve Geri Alma Çözeltisinin Akış Hızının Geri Kazanma

#### Verimine Etkisi

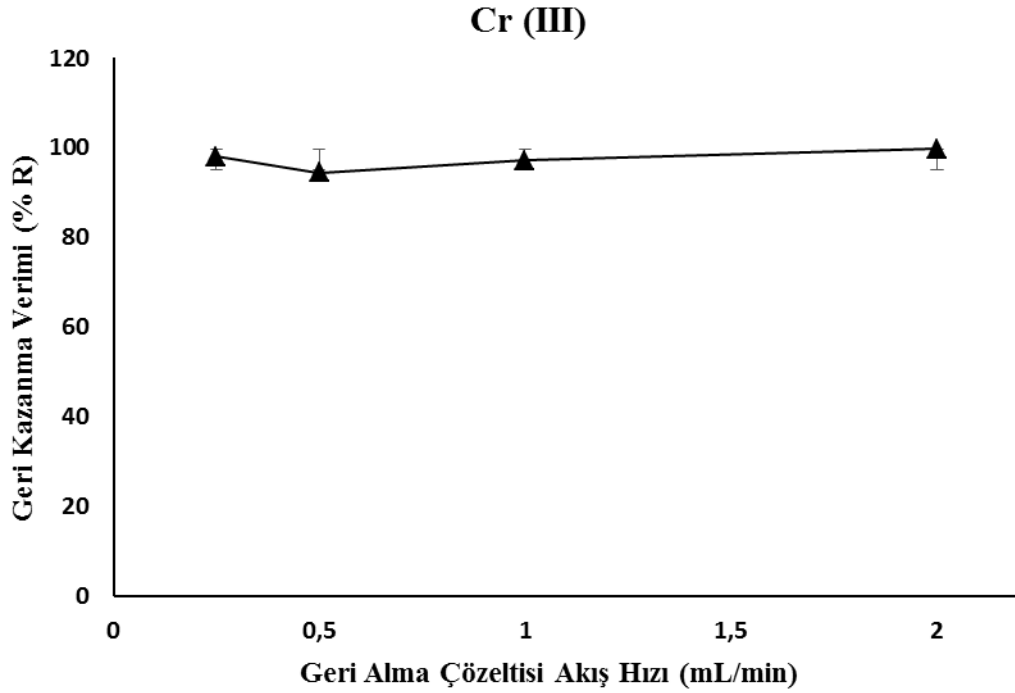
Çalışmada en kısa sürede yüksek geri kazanma verimi elde etmek amacıyla örnek ve geri kazanma çözeltilerinin akış hızlarının belirlenmesi gereklidir. 25 µg Cr(III) iyonları bulunan 25 mL'lik sentetik çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra 0,5 g Amberlite CG -120 içeren kolondan örnek çözeltisi 0,25-5 mL/min'lik hızlarla, geri alma çözeltisi ise 0,25-2 mL/min'lik hızlarda geçirilmiştir. Şekil 3.8 ve 3.9'da sırasıyla örnek çözeltisi ve geri kazanma çözeltisinin akış hızlarına göre Cr(III)'ün geri kazanma verimleri gösterilmiştir.





**Şekil 3.8.** Cr(III)'ün geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi.

Şekil 3.8'den de görüldüğü gibi Cr(III), 0,5-5 mL/min hızla geçirildiğinde yüksek miktarlarda geri kazanılabilmektedir. Zenginleştirme işleminin daha az zaman alması için Cr(III) içeren çözeltinin kolondan akış hızı 5 mL/min olarak seçilmiş ve bu değer daha sonraki basamaklarda kullanılmıştır.

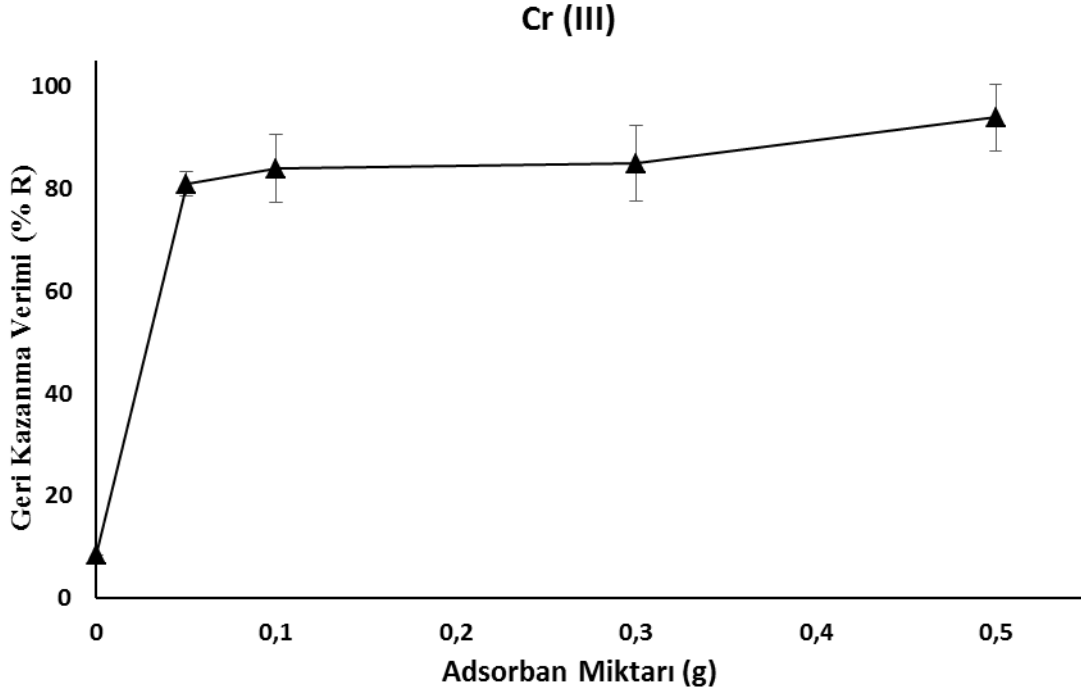


**Şekil 3.9.** Geri alma çözeltisi akış hızının Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi en yüksek ve hızlı geri kazanmanın 2 mL/min'de gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu değer daha sonraki basamaklarda geri alma çözeltisi akış hızı olarak kullanılmıştır.

### 3.2.5. Adsorban Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

İçerisinde 25 µg Cr(III) iyonları içeren 25 mL'lik sentetik çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra 0-500 mg aralığında adsorban içeren kolondan yaklaşık 5 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Tutunan Cr(III), 5 mL 4 M HCl çözeltisi ile 2 mL/min akış hızıyla geri alınarak FAAS ile tayin edilmiştir. Cr(III)'ün geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile değişimi Şekil 3.10'da verilmiştir.

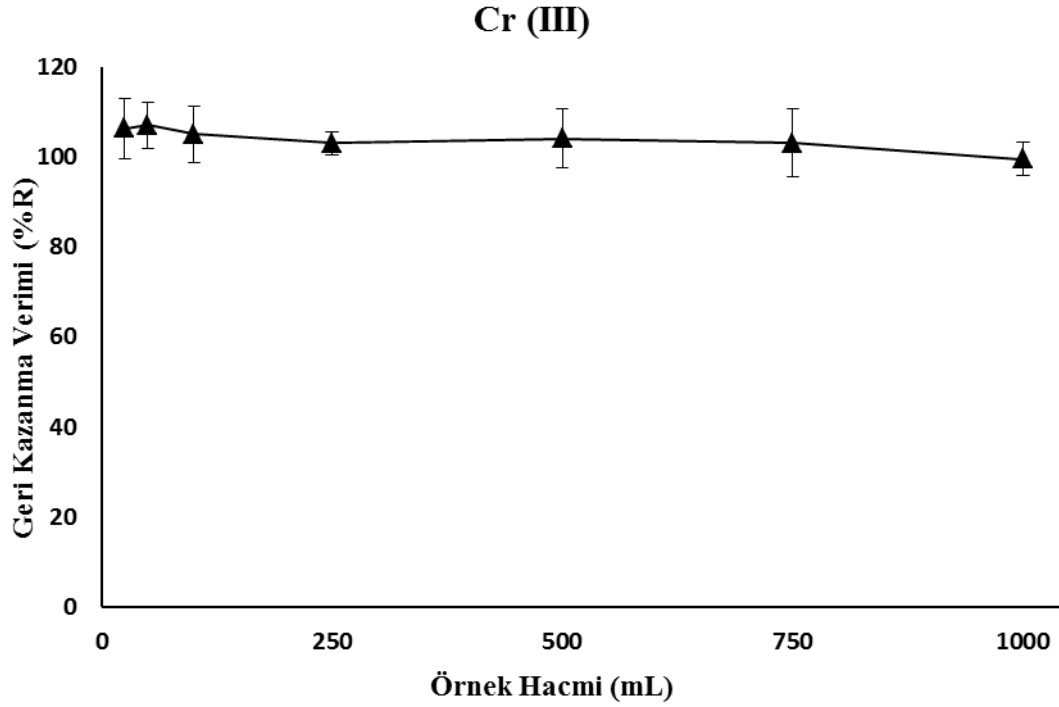


**Şekil 3.10.** Adsorban miktarının Cr (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.10. incelendiğinde 0,5 g'dan düşük adsorbanın kullanılmasıyla geri kazanma veriminin yeterli olmadığı gözlenmektedir. Bu nedenle Cr(III)'ün zenginleştirme işlemlerinde 0,5 g adsorban miktarı tercih edilmiştir.

### 3.2.6. Örnek Çözeltisi Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmek için geri alma çözeltisiyle birlikte örnek çözeltisinin hacminin belirlenmesi önemli bir basamaktır. Bu sebeple, örnek çözeltisi hacminin büyük, geri alma çözeltisi hacminin küçük olması istenmektedir. 25 µg Cr(III) iyonları içeren 25-1000 mL'lik çözeltiler hazırlanmış ve belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirilmiştir. Örnek çözelti hacminin Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.11.** Örnek çözeltisi hacminin Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi Cr(III), 1000 mL çözelti hacmine kadar nicel olarak geri kazanılmaktadır. Bu nedenle belirlenen en uygun şartlarda Cr(III) için çözelti hacmi 1000 mL olarak belirlenmiştir. Çözelti hacmi 1000 mL olarak kullanıldığında kolonda tutunan Cr(III), 5 mL'lik geri alma çözeltisi ile geri alınabildiğine göre geliştirilen bu yöntem ile Cr(III) 200 kat zenginleştirilebilmektedir.

### 3.2.7. Diğer İyonların Geri Kazanma Verimine Etkisi

Geliştirilen yöntem gerçek örneklerle uygulandığında ortamda başka iyonlar da bulunabileceği için bu iyonların krom üzerine pozitif ve/veya negatif etki yapıp yapmadığı belirlenmedi. Bu sebeple, önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimlerde bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanamayacağı da araştırılmıştır. 25 µg Cr(III) iyonu içeren sentetik çözeltilere, girişim yapabilecek bazı iyonlar bilinen miktarlarda eklenerek çözeltiler 25 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirilmiş ve tutunan Cr(III), 5 mL 4 M HCl çözeltisi ile geri alınmıştır. Cr(III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Girişim yapabilecek bazı türlerin Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi.

| İyon             | Derişim (mg L <sup>-1</sup> ) | % R |
|------------------|-------------------------------|-----|
| Fe <sup>3+</sup> | 1                             | 105 |
|                  | 10                            | 105 |
|                  | 50                            | 100 |
| Al <sup>3+</sup> | 1                             | 99  |
|                  | 10                            | 100 |
|                  | 50                            | 100 |
| Mn <sup>2+</sup> | 1                             | 97  |
|                  | 10                            | 97  |
|                  | 50                            | 98  |
| Zn <sup>2+</sup> | 1                             | 101 |
|                  | 10                            | 102 |
|                  | 50                            | 105 |
| Cu <sup>2+</sup> | 1                             | 99  |
|                  | 10                            | 97  |
|                  | 50                            | 105 |
| Co <sup>2+</sup> | 1                             | 95  |
|                  | 10                            | 95  |
|                  | 50                            | 100 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1                             | 98  |
|                  | 10                            | 97  |
|                  | 50                            | 98  |
| Na <sup>+</sup>  | 1                             | 98  |
|                  | 10                            | 97  |
|                  | 50                            | 100 |
| K <sup>+</sup>   | 1                             | 97  |
|                  | 10                            | 102 |
|                  | 50                            | 101 |
| Ca <sup>2+</sup> | 1                             | 98  |
|                  | 10                            | 99  |
|                  | 50                            | 100 |
|                  | 100                           | 102 |
|                  | 250                           | 102 |
|                  | 500                           | 99  |

Çizelge 3.2 incelendiğinde Cr(III) iyonları üzerine çalışılan metal iyonlarının çalışılan derişimlerinde belirgin pozitif ve/veya negatif etkileri gözlenmemiştir. Çalışılan metal iyonları çözelti ortamına klorür, nitrat ve sülfatları halinde ilave edilmiştir. Çalışma bu kısmıyla da değerlendirildiğinde, klorürün (CaCl<sub>2</sub>) 500 mg/L, nitrat ve sülfatın 100 mg/L derişime kadar Cr(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi olmadığı söylenebilir.

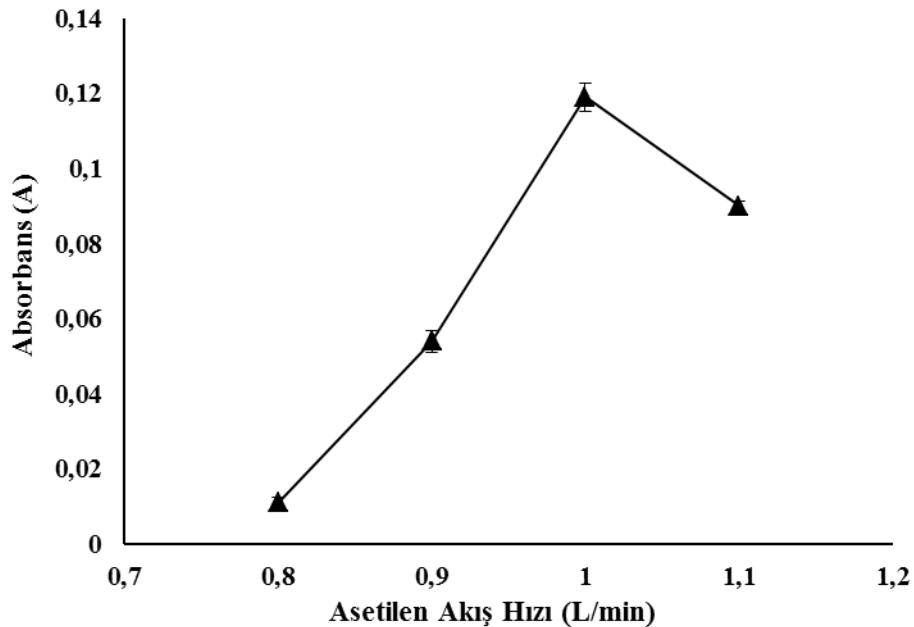
### 3.3. Yarıkli Kuvars Boru (YKB) Tekniği ile Krom Zenginleştirilmesi

Bu tez kapsamında iki basamaklı bir zenginleştirme yöntemi hedeflenmiştir. Birinci basamak yukarıda bahsedilen krom türlerinin kolon dolgu maddesinde katı faz ztlemeyi kapsar. İkinci zenginleştirme basamağı ise birinci basamakta zenginleştirilen krom türlerinin alev ortamında zenginleştirilmesini içeren yarıkli kuvars boru tekniğidir.

İkinci zenginleştirme basamağı olarak adlandırdığımız bu basamakta, uzunluğu 12 cm, alt yarık uzunluğu 5 cm, üst yarık uzunluğu 4 cm ve i çapın 1 cm olan bir yarıkli kuvars boru kullanılmıştır. Bahsedilen YKB daha önce Şekil 1.8’de gösterilmiştir. YKB ile FAAS’de krom tayini yapmak için asetilen akış hızı ve yarıkli kuvars boru ile alev başlığı arasındaki uzaklık için en uygun şartlar araştırılmıştır.

#### 3.3.1. YKB-FAAS’de Asetilen Akış Hızının Krom Sinyaline Etkisi

İçerisinde 1 mg/L Cr iyonları bulunan 25 mL’lik sentetik zlti hazırlanmış ve YKB-FAAS cihazında asetilen akış hızı 0,8-1,1 mL/min arasında farklı değerlere ayarlanarak analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışmada YKB’nin alev başlığı ile arasında mesafe 0,3 cm’dir. Elde edilen absorbens değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

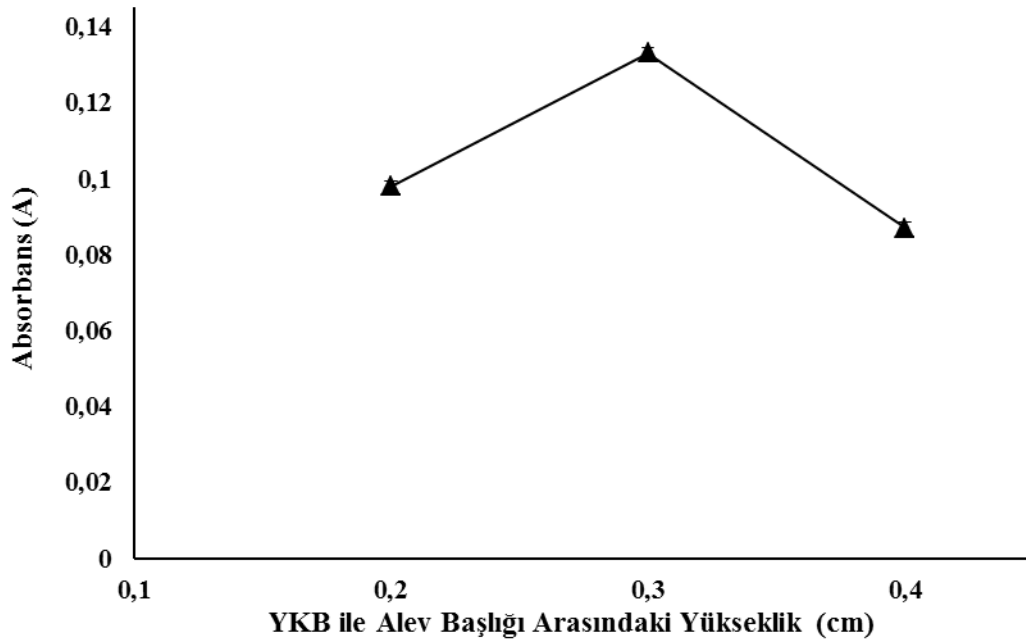


Şekil 3.12. YKB-FAAS’de asetilen akış hızının Cr sinyaline etkisi.

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere en yüksek absorbans değeri 1,0 L/min değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle yarıklı kuvars borunun kullanılacağı sonraki çalışmalarda asetilen akış hızı 1,0 L/min olarak kullanılmıştır.

### 3.3.2. YKB ile Alev Başlığı Arasındaki Uzaklığın Krom Sinyaline Etkisi

YKB ile alev başlığı arasındaki uzaklığın krom sinyaline etkisi de araştırılmıştır. Krom sinyalinin YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki uzaklığa bağlı değişimi Şekil 3.13’de gösterilmiştir.

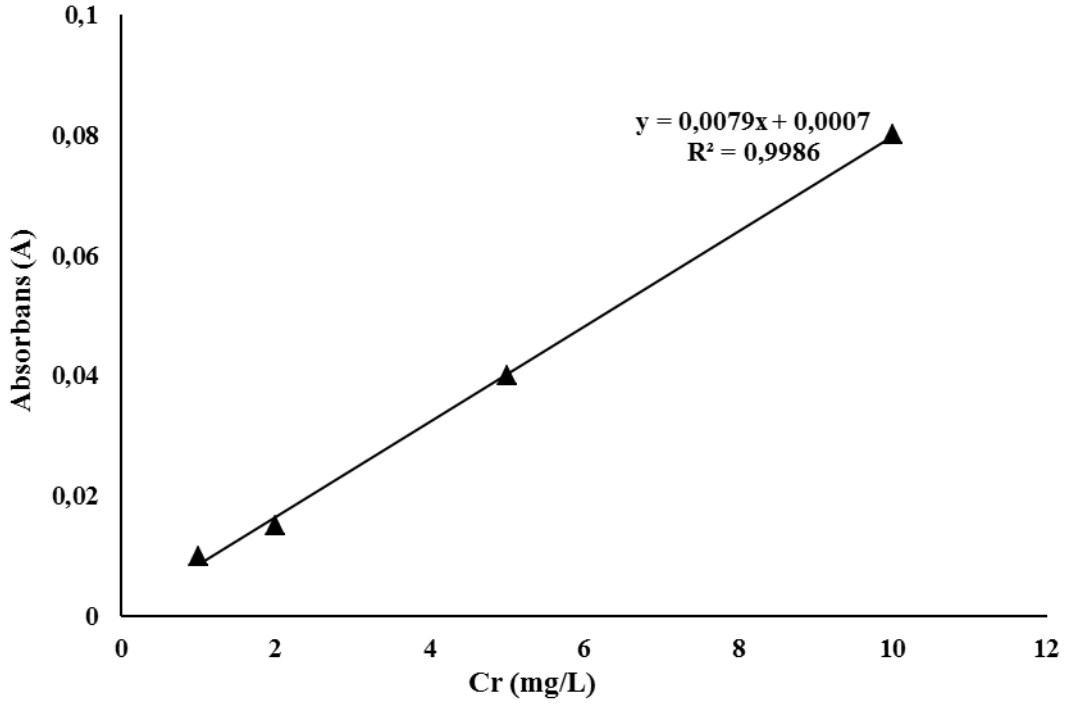


Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin Cr sinyaline etkisi.

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi Cr için en yüksek absorbans değerine 0,3 cm yükseklikte ulaşılmış ve sonraki çalışmalar için YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki en uygun yükseklik 0,3 cm olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

### 3.3.3. YKB-FAAS’de Krom İçin Kalibrasyon Grafiği

Çalışmanın bu basamağında 0,1-10 mg/L arasında farklı derişimlerde Cr(III) çözeltileri hazırlanmış ve en uygun şartlarda YKB-FAAS’de analiz edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14. Cr için YKB-FAAS'de kalibrasyon grafiği.

Şekil 3.3'de kuvars boru kullanılmadan elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi daha önce  $y = 0,0242x + 0,0049$  olarak bulunmuştu. Kuvars boru kullanıldığında elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi ise Şekil 3.14 de  $y = 0,0079x + 0,0007$  olarak gösterilmiştir. Kuvars boru yokken grafiğin eğimi 0,0242, kuvars boru kullanıldığında ise 0,0079'dur. Yani kuvars boru yok iken kalibrasyon duyarlılığı daha yüksektir. Sonuç olarak yarıklı kuvars boru kullanılarak geri alma çözeltisinde bulunan krom türü için yapılması planlanan duyarlılık artışı sağlanamamıştır. Tez çalışmamızın daha sonraki kısımlarında yarıklı kuvars boru kullanılmadan belirlenmiş en uygun şartlar kullanılmıştır.

### 3.4. Krom Zenginleştirilmesi İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları

Cr(III) tayini için sentetik çözelti ortamında araştırılmış ve daha önce belirlenen en uygun şartlar Çizelge 3.3'de özetlenmiştir.



**Çizelge 3.3.** Cr(III) zenginleştirilmesinde kolon tekniği için belirlenen en uygun çalışma şartları.

| Parametre                     | Seçilen Uygun Değerler |
|-------------------------------|------------------------|
| pH                            | 1                      |
| Geri Alma Çözeltisi ve Hacmi  | 4 M HCl ve 5 mL        |
| Çözelti Akış Hızı             | 5 mL/min               |
| Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı | 2 mL/min               |
| Adsorban Miktarı              | 0,5 g                  |
| Örnek Çözeltisi Hacmi         | 25 - 1000 mL           |
| Doğrusal aralık               | 0,5-5 mg/L             |
| Gözlenebilme sınırı (LOD)     | 0,18 mg/L              |
| Tayin sınırı (LOQ)            | 0,6 mg/L               |

### 3.5. Gerçek Örneklerde Krom Tayini

Geliştirilen zenginleştirilme yöntemi, Burdur'da yerel bir marketten satın alınan içme suyunda Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom tayini için kullanılmıştır.

İçme suyunda gerçekleştirilen krom tayininde, satın alınan 100 mL su örneği pH=1'e ayarlandıktan sonra pH=1'e şartlandırılmış kolondan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Daha sonra tutunan Cr(III), 5 mL 4 M HCl ile toplanmıştır. Geri alma çözeltisi FAAS ile analiz edilmiştir.

Ayrıca içme suyu örneklerine bilinen miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) katılarak yöntemin doğruluğu da araştırılmıştır. Krom ilaveli içme suyu örneklerinde Cr(III) tayini geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki Cr(VI), Cr(III)'ün zenginleştirilmesi için belirlenen şartlarda kolonda tutunmamaktadır. Bu nedenle önce içme suyundaki Cr(VI), Cr(III)'e indirgenmelidir. Böylelikle indirgeme işlemi yapılarak içme suyunda toplam krom tayini yapılmıştır. Toplam krom ve Cr(III) arasındaki fark kullanılarak da Cr(VI) hesaplanmıştır. İndirgenme yönteminde, 100 mL içme suyu alınmış ve üzerine bilinen miktarda Cr(III) ve Cr(VI) eklenmiştir. Daha sonra çözeltiliye 0,5 mL %5 (w/v)'lik HONH<sub>2</sub>HCl, hidroksilamin ve 0,5 mL 2 M HCl ilave edilerek 10 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra çözelti pH 1'e ayarlandıktan sonra kolondan gönderilmiştir. Kolondan geri toplanması yine 4 M 5 mL

HCl kullanılarak yapılmış ve geri toplama çözeltisi FAAS ile analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** Ticari doğal içme suyunda Cr tayini.

| Örnek   | İlave Edilen Cr ( $\mu\text{g/L}$ )                       | Bulunan Değer( $\mu\text{g/L}$ ) | % Hata |
|---|---|----------------------------------|--------|
| İçme suyu   | -   | T.E.                             | -      |
|   | 200 $\mu\text{g/L Cr}^{3+}$                               | 179 $\pm$ 6,4                    | -10,5  |
|   | 400 $\mu\text{g/L Cr}^{3+}$                               | 364,6 $\pm$ 22,9                 | -8,9   |
|   | 200 $\mu\text{g/L Cr}^{3+}$ , 200 $\mu\text{g/L Cr}^{6+}$ | 187,5 $\pm$ 17,9                 | -6,3   |
| İçme suyu<br>(Cr(VI) <sup>+</sup> için<br>indirgeme<br>yöntemi<br>uygulanmış) | -   | T.E.                             | -      |
|   | 200 $\mu\text{g/L Cr}^{6+}$                               | 188,5 $\pm$ 13,5                 | -5,8   |
|   | 400 $\mu\text{g/L Cr}^{6+}$                               | 385,3 $\pm$ 77,9                 | -3,7   |
|   | 200 $\mu\text{g/L Cr}^{3+}$ , 200 $\mu\text{g/L Cr}^{6+}$ | 435,5 $\pm$ 20,4                 | 8,9    |

\*: % 95 güven seviyesinde, N= 3; \*\* T.E. : Tayin edilemedi

### 3.6. Standart Referans Su Örneğinde Krom Tayini

Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom için geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu standart referans su örneğine (TMDA-70.2) uygulanarak kontrol edilmiştir. Ticari olarak temin edilen standart referans su örneğinde belgeli krom değeri, krom türleri için ayrı ayrı değil toplam krom olarak verilmiştir. Standart referans su örneğinde toplam krom derişimi yanında Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin derişimleri de araştırılmıştır. Bunun için standart referans su örneğinden 25 mL alınmış ve Cr(III) için geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Ayrıca 25 mL standart referans su örneği alınmış ve daha sonra örneğe indirgeme yöntemi uygulanmıştır. İndirgeme yöntemi sonrası çözelti pH=1’e ayarlanmış, kolon şartlandırılmış ve çözelti belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan krom 5 mL 4 M HCl ile geri kazanılmıştır. Geri alma çözeltisi ise FAAS ile analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Standart referans su örneğinde (TMDA-70.2) Cr tayini.

| Standart Referans Madde | Bulunan Değer (µg/L) | Belgeli Değer (µg/L) | % Hata |
|-------------------------|----------------------|----------------------|--------|
| TMDA-70.2*              | 413±9, Cr(III)       | 400±24               | 3      |
| TMDA-70.2**             | 415±10, Toplam Cr    | 400±24               | 4      |

\* : % 95 güven seviyesinde, N=3; \*\* : İndirgeme işlemi uygulanmış, % 95 güven seviyesinde, N=3

Çizelge 3.5 incelendiğinde standart referans su örneğinde tespit edilen toplam krom ve Cr(III) derişimleri birbirine çok yakındır. Toplam Cr ile Cr(III) arasında anlamlı bir fark olmadığından standart referans su örneğinde bulunan kromun, tamamına yakın kısmının Cr(III) türlerinden oluştuğu ve Cr(VI)'nın tespit edilemediği söylenebilir

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada eser düzeydeki Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom tayini için Amberlite CG-120 dolgulu kolonda zenginleştirme ve türleme yöntemi geliştirildi. Toplam Cr, Cr(VI) iyonu Cr(III)'e indirgendikten sonra tayin edildi. Cr(VI) derişimi, toplam Cr derişiminden Cr(III) derişimi çıkarılarak belirlendi.

Zenginleştirme basamağımız olan katı faz özütleme yönteminde analizler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek absorbands değerini elde edebilmek için FAAS' de bazı optimizasyonlar yapılmıştır. Bu amaçla asetilen akış hızının etkisi ve alev başlığı yükseklikleri incelenmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi en yüksek absorbands değeri 1,5 mL/min asetilen akış hızında elde edilmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi krom için en yüksek absorbands değeri 0,8 cm değerinde elde edilmiştir. Belirlenen bu şartlar kullanılarak krom için kalibrasyon grafiğı çizilerek doğrusal aralık belirlenmiştir. Şekil 3.3'te verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,18 mg/L, 0,6 mg/L olarak bulunmuştur.

Çalışılan elementin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli değişkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementi içeren çözeltinin pH'sidir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi Cr(VI)'nın pH 1-2 aralığında geri kazanma verimi oldukça düşük ( $\%R < 10$ ) olmasına rağmen Cr(III)'ün aynı pH aralığında geri kazanma verimi oldukça yüksektir ( $\%R > 95$ ). Bu sonuçlar doğrultusunda Cr(III) iyonunun tutunması ve geri alınması hedeflenmiş ve bu amaçla çözelti ortamları pH 1'e ayarlanmıştır.

Adsorplanan Cr(III) iyonlarının Amberlite CG-120 üzerinden geri kazanımları için HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> ve etanol gibi farklı geri alma çözeltileri kullanılmıştır. Bu geri alma çözeltilerinden en yüksek nicel geri kazanım HCl çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Daha sonra farklı derişimde ve farklı hacimde HCl çözeltisinin geri kazanma verimleri incelenmiştir. Geri alma çözeltisi hacminin küçük olması zenginleştirme faktörünü artırdığından dolayı 5 mL 4 M HCl çözeltisi geri alma çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Akış hızı iyonların adsorbanla temas süresini etkilediğı için zenginleştirilecek krom iyonunun adsorbana tutunmasını etkileyen bir diğere önemli faktör ise örnek ve geri alma çözeltilerinin akış hızlarıdır. Tayin sırasında akış hızının geri kazanma verimine önemli bir etki göstermeden mümkün olduğu kadar hızlı olması gerekmektedir. Sonuçlar Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere örnek çözelti akış hızı 5 mL/min geri alma çözeltisi akış hızı ise 2 mL/ min olarak belirlenmiştir.

Adsorban miktarının Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. 0-0,5 g aralığında adsorban miktarı değiştirilerek en iyi geri kazanma verimi incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda Cr(III) için en iyi geri kazanma veriminin alındığı değer 0,5 g dır. Sonuçlar Şekil 3.10'da verilmiştir.

Yüksek zenginleştirme kat sayısı elde etmek için örnek hacminin belirlenmesi de önemlidir. Bu çalışma Cr(III) için 25-1000 mL arasındaki çözeltiler kolondan geçirildi ve en uygun geri alma çözeltisi ile geri alındı. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi Cr(III), 1000 mL çözelti hacmine kadar nicel olarak geri kazanılmaktadır. Bu nedenle belirlenen en uygun şartlarda Cr(III) için çözelti hacmi 1000 mL olarak belirlenmiştir. Çözelti hacmi 1000 mL olarak kullanıldığında kolonda tutunan Cr(III), 5 mL'lik geri alma çözeltisi ile geri alınabildiğine göre geliştirilen bu yöntem ile Cr(III) 200 kat zenginleştirilebilmektedir.

Yöntemin seçiciliğini araştırmak amacıyla çözelti ortamındaki Cr(III) iyonuna diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Çizelge 3.2 incelendiğinde Cr(III) üzerine çalışılan iyonların dikkate değer pozitif ve/veya negatif etkileri bulunmamaktadır.

Daha yüksek krom sinyalleri elde edebilmek için FAAS'nin tayin basamağında ikinci bir zenginleştirme işlemi daha yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda FAAS'nin alev başlığında YKB kullanılmıştır. FAAS'de YKB kullanıldığında asetilen akış hızı ve yarıklı kuvars boru ile alev başlığı arasındaki mesafenin krom sinyaline etkisi incelenmiştir. Şekil 3.12-13'de görüldüğü üzere en yüksek absorpsiyon değerine 1,0 L/min asetilen akış hızında ve 0,3 cm YKB-alev başlığı yüksekliğinde ulaşılmıştır. Çalışmanın bu basamağında 0,1-10 mg/L arasında farklı derişimlerde Cr(III) çözeltileri hazırlanmış ve en uygun şartlarda YKB-FAAS'de analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde kuvars boru yok iken kalibrasyon duyarlılığı daha yüksektir. Sonuç olarak yarıklı kuvars boru kullanılarak geri alma çözeltisinde bulunan krom türü için yapılması planlanan duyarlılık artışı sağlanamamıştır.

Toplam krom miktarını belirlemek için farklı miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) içeren sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Sentetik çözeltideki Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesi literatürde verilen yönteme göre yapılmıştır (Filik, 2002; Sumida vd., 2005). Bu amaçla 50 µg Cr(III) ve 50 µg Cr(VI) içeren 25 mL örnek çözeltisine 0,5 mL 2 M HCl ve sonra 0,5 mL %5 (w/v)'lik HONH<sub>2</sub>HCl eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Cr(VI), Cr(III)'e indirgindikten sonra çözelti pH 1'e ayarlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanarak toplam krom derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Cr(VI) derişimi, toplam krom derişiminden Cr(III) derişimi çıkarılarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirilme yöntemi, Burdur'da yerel bir marketten satın alınan içme suyunda Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom tayini için kullanılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu standart referans su örneğine (TMDA-70.2) uygulanarak kontrol edilmiştir. Standart referans su örneğindeki toplam krom % 4 hata ile tayin edilmiştir.

Sonuç olarak geliştirilen zenginleştirme yöntemi, sulu çözeltilerdeki Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom tayinlerinde kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- Altın, R., 2013. Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Zenginleştirildikten Sonra Alevli AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Altunay, N., 2015. Ultrasonik Destekli Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yardımıyla Bazı Gıda Örneklerinde Sülfidin (serbest sülfid, tersinir organik bağlı sülfid ve toplam sülfid) Zenginleştirilmesi ve Spektroskopik Olarak (UV-Görünür, FAAS) Tayini, Doktora Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye.
- Altundağ, H., 2007. Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması, Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
- Alves, V.N., Coelho, N.M.M., 2013. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 109, 16-22.
- Arslan, Y., Kendüzler, E., Ataman, O.Y., 2011. Indium determination using slotted quartz tube- flame atomic absorption spectrometry and interference studies. *Talanta*, 85, 1786-1791.
- Aydın, E., 2016. K-Birnesit Kullanılarak Berilyum İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, Türkiye.
- Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Bagheri, H., Gholami, A., Najafi, A., 2000. Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system, *Analytica Chimica Acta*, 424, 233-242.
- Bahadır, Z., 2015. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Çeşitli Çevresel Numunelerde Kadmiyum, Palladyum ve Altın Elementlerinin Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayinleri, Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Bahadır, Z., Bulut, V.N., Hidalgo, M., Soylak, M., Marguí, E., 2016. Cr speciation in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 115, 46-51.
- Bal, T., 2011. Renkli Şekerlemelerde Eser Metallerin Atom Tutucu Yarıkli Tüp Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Bayburtlu, M.Z., 2013. Gümüş Tayininde Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Metodunun Kullanılması ve Yöntemin İçme Sularına Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.

- Çetinkaya, M., 2015. Co(II), Cr(III) ve Ni(II) Metal İyonlarının Sulu Ortamlarda *Mucor pusillus* (Lindt., 1886) İmmobilize Edilmiş Aktif Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Biyokompozitte Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, Türkiye.
- Demir, D., 2012. Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi. Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat, Türkiye.
- Duman, M., 2015. Kurşunun Amberlite CG-120’de Zenginleştirilmesi ve Yarıklı Kuvars Borulu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye.
- Duran, A., 2010. AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi Doktora Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Erdoğan, H., 2012. Arsenik ve Selenyumun Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Türlemesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Erdoğan, M., 2015. Katı Faz Özütleme (SPE) Tekniği Kullanılarak Bazı Su ve Gıda Örneklerinde Alüminyumun Ayrılması/Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, Türkiye.
- Eser, M., 2013. CPE/FAAS (Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/Alevli AAS) Yöntemi ile Gerçek Örneklerde Çözünür İnorganik Sb Türlerinin [Sb(III) ve Sb(V)] ve Toplam Sb Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye.
- Eşer, S., 2008. *Salinivibrio Sharmensis* Tutturulmuş Amberlite Xad-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Eylenoğlu, Ş., 2008. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Metal İyonlarının Önderiştirilmesinde ONO ve ONNO Tipindeki SCHIFF Bazlarının Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Filik H., 2002. Preconcentration and Speciation of Chromium(III) in Waters by Using 5-Palmitoyl -8 Hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent, *Microchimica Acta*, 140, 205–210.
- Gülmez, Ş., 2010. Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Jia, X., Gong, D., Xu, B., Chi, Q., Zhang, X., 2016. Development of anovel, fast, sensitive method for chromium speciation in waste water based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC ICP-MS. *Talanta*, 147,155-161.



- Jiang, H., Yang, T., Wang, Y., Lian, H., Hub, X., 2013. Magnetic solid phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental waters. *Talanta*, 116, 361–367.
- Kaplan, O., 2008. Türleme ile Toprakta Metal Kirlenmesinin Boyutunun Belirlenmesi, Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Karadaş, C., Turhan, O., Kara, D., 2013. Synthesis and application of a new functionalized resin for use in an on line, solid phase extraction system for the determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 141, 655–661.
- Kariper, İ., 2008. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Kendüzler, E., 2003. Bazı Eser Elementlerin Ambersorb 572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Khan, S., Kazi T.G., Baig J.A., Kolachi N.F., Afridi H. I., Shah A. Q., Kandhro G. A., Kumar S., 2011. *Biological Trace Element Research*.144, 205-216.
- Madrakian, T., Mohammadnejad, M., Hojati, F., 2010. Investigation of electron donor–acceptor complex formation between morpholine and 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin with iodine in two solvents with soft modeling approaches. *Journal of Molecular Structure*, 968, 1-5.
- Medel, A.S., 1998. Toxic trace metal speciation: Importance and tools for environmental and biological analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 70 (12), 2281-2285.
- Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elci, L., Dogan, M., 2002. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater and sediment samples on AMBERSORB 563 RESIN. *Analytical Letters*, 35:8, 1437-1452.
- Ocak, G., 2014. Arsenik Türlemesi için Yöntem Geliştirilmesi ve Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Osmanbaşoğlu, M., 2011. Tellurium Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Slotted Quartz Tube Atom Trap and Metal Coatings, Yüksek Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Saygı, K.O., Tuzen, M., Soylak, M., Elci, L., Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1009-1014.
- Saygı, K.Ö., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi, Doktora Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Sereshti, H., Farahani, M.V., Bgdadi, M., 2016. Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG)

- modified SiO<sub>2</sub> adsorbent for solid phase extraction and UV–vis spectrophotometry. *Talanta*, 146, 662-669.
- Sharma, R.K., Pant, P., 2009. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 295–301.
- Shirkhanloo, H., Khaligh, A., Golbabaee, F., Sadeghi, Z., Vahid, A., Rashidi, A., 2015. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, DOI 10.1186/s40201-015-0205-z.
- Sumida T., Ikenoue T., Hamada K., Sabarudin A., Oshima M., Motomizu S., 2005. On–Line Preconcentration Using Dual Mini-Columns for the speciation of Chromium(III) and Chromium(VI) and Its Application to Water Samples as Studied by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Talanta*, 68, 388-393.
- Sun, M., Wu, Q., 2012. Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) in human serum samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 60, 14-18.
- Tanrıverdi, N., 2012. Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Kurşun Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Torres, P.D., Frescura, V.L.A., Curtius, A.J., 2009. Simple mercury fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pre-treatment. *Microchemical Journal*, 93, 206-210
- Trak, D., 2015. Bakırın Eser Düzeyde Tayini için Yöntem Geliştirme ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye.
- Tuzen M., Soylak M., 2006. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Journal of Hazardous Materials*, B129, 266-273.
- Tümay, S.O., 2014. Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin Triazol Türevi Toplayıcılar Kullanarak Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Su ve Gıda Örneklerinde FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Ulaş, A., 2013. Kadmium ve Kurşunun Katı Faz Özütlemesi ile Zenginleştirilmesi için Yöntem Geliştirilmesi, Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Soylak, M., 2009. Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni<sup>2+</sup>/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples, *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2601-2605.

- Wadhwa, S.K., Tuzen, M., Kazi, T.G., Soylak, M., Hazer, B., 2014. Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol block copolymer for the solid phase extraction of lead and copper in water, baby foods, tea and coffee samples. *Food Chemistry*, 152, 75-80.
- Xue, Q., Shuang, G., Guosheng, D., An-Na, T., 2017. Synthesis of surface Cr (VI)-imprinted magnetic nanoparticles for selective dispersive solid-phase extraction and determination of Cr (VI) in water samples. *Talanta*, 162, 345-353.
- Yalçınkaya, Ö., 2010. Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeler Kullanılarak Katı Faz Özütlemeye Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Yavuz O. ve Aksoy, A., 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20(3), 259-269.
- Yılmaz, Ö., 2012. Çevresel Su Örneklerinde Spektroskopik (FAAS) Eser Siyanür Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) ile Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemi, Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye.
- Yılmaz, S., 2014. Akışa Enjeksiyonlu AAS ile Su, Gıda ve Biyolojik Örneklerde Eser Düzeylerde Zn(II)'nin Özenleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Yu, H.M., Sun, W., Zhu, X.H., Zhu, X.M., Wei, J.J., 2012. Study on Multi-walled Carbon Nanotubes On-line Separation/Preconcentration of Chromium(III) and Chromium Speciation. *Analytical Sciences*, 1219-1224.
- Zhu, G., Li, S., 2001. Separation and preconcentration of chromium species by selective adsorption on Lemna minor and determination by slurry atomisation electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 126, 1453-1455.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Burcu KABAK  
Doğum Yeri ve Yılı : Dinar 01/01/1982



| <b><u>Eğitim Durumu</u></b>  | <b><u>Yıl</u></b> |
|--|-------------------|
| Lise : Atatürk Lisesi, Yalvaç Isparta  | 1994-1997         |
| Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü                 | 1999-2003         |
| Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı | 2015-             |

| <b><u>Çalıştığı Kurum / Kurumlar</u></b>                   | <b><u>Yıl</u></b> |
|--|-------------------|
| 1- Sümer Halı Fabrikası (Isparta) Laboratuvar Stajyeri     | 2001              |
| 2- Göлтаş Çimento Fabrikası (Isparta) Laboratuvar Stajyeri | 2002              |
| 3- Kotex A.Ş. (Isparta) Boyahane ve Laboratuvar Sorumlusu  | 2003-2006         |
| 4- Kamgarn Tekstil (Isparta) Boyahane Sorumlusu            | 2006-2007         |

### **Yayınlar ve Bildiriler (SCI ve diğer makaleler)**

- 1- Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 7 (Ek Sayı 1): 240-247 (2016) The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 7(Supplementary Issue 1): 240-247 (2016)
- 2- 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi / Süleyman Demirel Üniversitesi (Amberlite CG-120 ve Yarıkli Kuvars Boru Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Nikel (II) İyonlarının Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması)
- 3- 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi / Süleyman Demirel Üniversitesi (Kadmiyum (II) İyonlarının Amberlite CG-120 ve Yarıkli Kuvars Boru Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması)
- 4- 6. Ulusal Anaorganik Kimya Kongresi / Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (Potasyum Karbonat ile Aktive Edilmiş Portakal Kabuğunun Adsorbsiyon Özellikleri)

