

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ BİR ADSORBANIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI**

**Hazırlayan
Elif SAYIN KOÇ**

**Danışman
Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

Yüksek Lisans Tezi

**Şubat 2016
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ BİR ADSORBANIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Elif SAYIN KOÇ**

**Danışman
Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

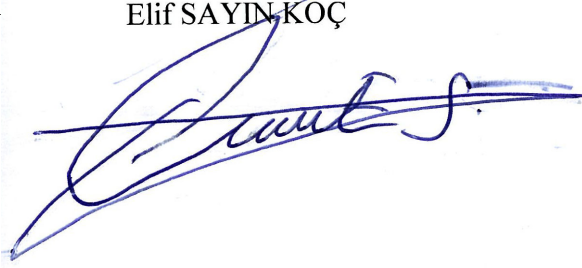
**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2014-5050 kod ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2016
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

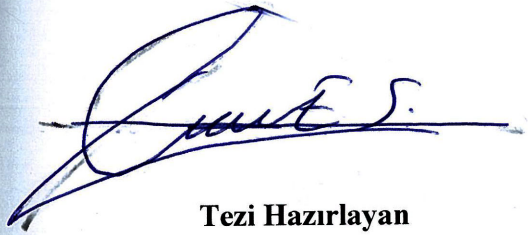
Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Elif SAYIN KOÇ

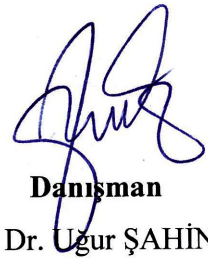


YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

‘Yeni Bir Adsorbanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Zenginleştirilmesinde Kullanımı’ adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



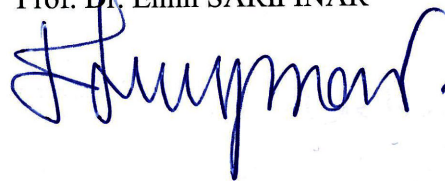
Tezi Hazırlayan
Elif SAYIN KOÇ



Danışman
Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Bölümü ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR



Prof. Dr. Uğur Şahin danışmanlığında **Elif SAYIN KOÇ** tarafından hazırlanan “**Yeni Bir Adsorbanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Zenginleştirilmesinde Kullanımı**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

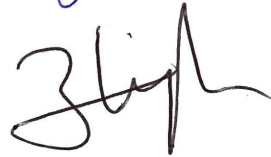
18/02/2016

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN



Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 22/03/2016 tarih ve 2016/15-13.... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. Uğur ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Serkan ŞAHAN'a teşekkür ederim. Laboratuvarında her türlü yardımı ve desteklerini veren Yakup YILMAZ ve Gülşen YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme ve eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; projeyi FYL-2014-5050 kodu ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Elif SAYIN KOÇ

Kayseri, Şubat 2016

YENİ BİR ADSORBANIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI

Elif SAYIN KOÇ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2016
Danışman: Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

ÖZET

Bu çalışmada, Au ve Cd iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Au iyonları pH 3,5’ da kolon dolgusu olan silikajel yüzeyine kimyasal olarak bağlanan (3-merkaptopropil)trimetoksisilan ile şelatlandıktan sonra 3M HCl + 1M CS(NH₂)₂ ile elüe edilmiştir. Cd için pH 6’ da aynı yolla tutunan iyonlar 2M HNO₃ ile elüe edilerek tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem için örnek çözeltisinin pH’ sı, elüent türü ve derişimi, elüent hacmi, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi gibi değişik analitik parametreler optimize edilmiştir. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır. Ortalama geri kazanma değerleri Au ve Cd için sırayla %107 ve %96 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem maden örneklerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı Faz Ekstraksiyonu, Eser Element, (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND USING OF A NEW ADSORBENT IN THE METAL ENRICHMENT

Elif SAYIN KOÇ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, February 2016

Supervisor: Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

ABSTRACT

In this study, a new method for the preconcentration and determination of Au and Cd ions using solid phase extraction method and atomic absorption spectrometry was developed. Au ions were chelated with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane chemically bonded to silicagel surface at pH 3,5 and then eluted with 3 M HCl + 1 M CS(NH₂)₂. The Cd ions retained with the same manner were eluted with 2 M HNO₃ and the analysis was performed by flame atomic absorption spectrometer. The analytical parameters such as sample volume, pH of the sample solution, the type and concentration of the eluent, eluent volume and flow rate of sample and eluent solutions were optimized. The effect of matrix ions was also investigated. The average recovery values of Au and Cd ions were found as 107% and 96% respectively. The developed method was applied to the ore sample.

Keywords: Solid Phase Extraction, Trace Elements, (3-mercaptopropyl) trimethoxy silane, Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

YENİ BİR ADSORBANIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
TABLolar LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	3
1.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....	4
1.2.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	5
1.2.2. Elektrolitik Zenginleştirme	6
1.2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	6
1.2.4. Uçurma ile Zenginleştirme	7
1.2.5. İyon Değiştirme.....	7
1.2.6. Kromatografik Ayırma ile Zenginleştirme	7
1.2.7. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri	9
1.2.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	10

1.2.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	10
1.2.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	10
1.2.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	10

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	11
2.2. Işık Kaynakları.....	12
2.2.1.Oyuk Katot Lambaları	12
2.2.2. Çok Elementli Lambalar	14
2.2.3. Yüksek Işımalı Lambalar	14
2.2.4. Buhar Boşalım Lambaları	14
2.2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	14
2.3.Atomlaştırıcılar	15
2.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar.....	15
2.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	17
2.4. Monokromatör	18
2.4.1. Prizmalı Monokromatörler	18
2.5. Dedektör.....	19
2.6. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	19
2.6.1. Duyarlık.....	19
2.6.2. Doğruluk.....	19
2.6.3. Kesinlik.....	19
2.6.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)	19
2.6.5. Tayin Sınırı	20
2.6.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık	20
2.7. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini	20

2.7.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	21
2.7.2. Standart Ekleme Yöntemi	21
2.8. AAS’de Hat Genişlikleri.....	21
2.9. AAS’de Sıcaklık Etkisi.....	22
2.10. AAS’de Girişimler.....	22
2.10.1. Kimyasal Girişimler	22
2.10.2. Fiziksel Girişimler	23
2.10.3. İyonlaşma Girişimi.....	23
2.10.4. Spektral Girişimler.....	24
2.10.5. Zemin Girişimi.....	24

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Sentezde Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.2. Sentezde Kullanılan Metodun Belirlenmesi	25
3.3. (3-merkaptopropil)trimetoksisilan Sentezi.....	27
3.3.1. Silisyum Dioksit	28
3.3.2. Elementel Analiz.....	29
3.4. Sentezde Kullanılan Araç ve Cihazlar	29
3.5. Gereç.....	30
3.5.1. Kullanılan Cihazlar	30
3.5.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	31
3.5.3. Deriştirme Kolonunun Hazırlanması	32

4. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

4.1. Yöntem	34
4.2. Yöntemin Optimizasyonu.....	34
4.2.1. pH’ nın Etkisi.....	34

4.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi	35
4.2.3. Örnek Akış Hızının Etkisi	36
4.2.4. Örnek Hacminin Etkisi	36
4.2.5. Elüent Hacminin Etkisi	37
4.2.6. Elüent Cinsi ve Derişimi	37
4.2.7. Elüent Akış Hızı	38
4.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi	38
4.3. Gerçek Örneklerle Uygulamalar	39
4.3.1. Gerçek Örneklerden Geri Kazanma Çalışmaları	39

5. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	48

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
EDL	: Elektrotsuz Boşalım Lambaları
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HCL	: Oyuk Katot Lambası
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TS	: Tayin Sınırı
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
λ	: Dalga Boyu

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çalışılan Elementler için Aletsel Değişkenler	30
Tablo 4.1. Elüent Cinsi, Derişimi ve Geri Kazanımı	38
Tablo 4.2. Au iyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi	39
Tablo 4.3. Cd iyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi	39
Tablo 4.4. Maden Örneklerindeki Altın İyonlarının Geri Kazanımları	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Türleri	8
Şekil 1.2.	Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları.....	9
Şekil 2.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	11
Şekil 2.2.	Oyuk Katot Lambası	13
Şekil 2.3.	Bir laminar akışlı bek	16
Şekil 2.4.	a) Optik ağılı monokromatör, b) Bunsen prizmalı monokromatör	18
Şekil 3.1.	Sentezlenen ürüne ait FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.2.	Silikajel için FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 3.3.	Sentezlenen ürüne ait SEM görüntüsü	28
Şekil 4.1.	Au ve Cd İyonun Geri Kazanılma Değerine pH Etkisi	35
Şekil 4.2.	(3-merkaptopropil)trimetoksisilanMiktarının Au ve Cd İyonlarının Geri Kazanılmasında Etkisi.....	35
Şekil 4.3.	Au ve Cd İyonun Geri Kazanılmasında Örnek Akış Hızının Etkisi	36
Şekil 4.4.	Au ve Cd iyonunun Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi	37
Şekil 4.5.	Au ve Cd İyonunun Geri Kazanılmasında Elüent Hacminin Etkisi.....	37
Şekil 4.6.	Au ve Cd İyonunun Geri Kazanılmasında Elüent Akış Hızının Etkisi	38

GİRİŞ

Eser analizde önemli bir araştırma alanı yeni zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesidir. Geliştirilen yöntemler genellikle çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonundan oluşmaktadır. Bağlı olarak daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerde çalışma olanağı sunması, örnek başına daha az miktarda katı faz gerektiğinden dolayı katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygın olarak tercih edilmektedir. Üstelik akışa enjeksiyonlu sistemlerle daha kolay kombine edilebilmesinden dolayı diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda çok değişik yapay ve doğal olmak üzere katı faz örnekleri kullanılmaktadır.

Maden örneklerindeki kıymetli metaller doğada az bulunan elementlerdir. Ekonomik değeri yüksek olan bu elementlerin analizi ve geri kazanımları önemlidir. Eser düzeyde bulunan bu elementlerin etrafa yayılması ile çevredeki örneklerin metal tayini önemli derece önem kazanmıştır.

Maden örneklerinin içerisindeki değerli elementler kimya alanında da çeşitli reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerde de bulunmaktadır. Metalurjik işlemlerde, özellikle elektrolit saflaştırma işlemlerinde anot tabanında biriken çamurlarda bu elementler bulunmaktadır. Diğer taraftan yüksek saflıkta elde edilmesi gereken pek çok metalin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bu elementlerin varlığından etkilenmesi, bunların tayinini önemli hale getirmektedir.

Bu çalışmada eser düzeyde maden örneklerinin içerisinde bulunan altın ve kadmiyumun çeşitli ortamlardan deriştirilmesi ve ayrılması için silikajel (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ile kimyasal olarak bağlandıktan (immobilize edilerek) sonra mini kolona doldurularak Cd ve Au için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. pH 6'da Cd geri kazanılabilirken, pH 3,5'da ise Au geri kazanılabilmektedir. Kolonda

tutulan metaller Cd için 2 M HNO_3 ile elüe edilirken, Au için 3 M HCl + 1 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ile elüe edilerek elüattaki metaller alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yönteme pH etkisi, örnek ve elüent hacmi, örnek ve elüentin akış hızı, ligant miktarı ve ortam bileşenlerinin etkisi incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartları belirlenen bu yöntem, maden örneklerine uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser derişimi olarak kabul edilen derişim aralığı, gelişen analiz tekniklerine paralel olarak zamanla değişim göstermiştir. 1940' li yıllara kadar olan dönemde 10^{-1} - 10^{-2} , nadir olarak ta 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950'li yıllarda $10^{-3} - 10^{-5}$, 1965'te ise $10^{-6} - 10^{-8}$ eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda ilk isimlendirmeyi ve sistematik yaklaşımı 1973 yılında Kaiser tarafından yapılmıştır. Kaiser, ppm ($\mu\text{g/ml}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) tanımlamalarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise $10^{-2} - 10^{-2}$ derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [1].

Eser analiz çalışmalarında, eser elementler matriks olarak isimlendirilen örneğin major bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bulundukları bu ortamlar ise; metaller, su, bileşikler, madenler, sulu çözeltiler, mineraller, organik ve biyolojik maddelerden olarak sıralanabilir. Eğer ki eser analize ortamın etki etmiyorsa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar analiz yapmak için uygun ortamlardır. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak bile imkansızdır. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olması gerekmektedir. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Eser element analizi esnasında kullanılan alete göre bazı sorunlarla karşılaşılabilir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

1- Eser element derişiminin direk tayinin yapılamayacak kadar küçük olması.

2-Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.

- 3- Analizi yapılacak eser elementin çok büyük miktardaki bir örnekten alınmış olması.
- 4-Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır [2].

1.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp, değiştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken, değiştirme işlemi ile bileşenin konsantrasyonu artar.

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

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır ; (1.1)

$$\% R = \frac{Q}{Q_o} \times 100$$

Burada;

Q_o = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma R, %100 olmalıdır. Fakat uygulamada %99 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [3].

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır (1.2):

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

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

QT ve QM: Örnekteki T ve M’nin miktarı

CT ve CM: Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M’nin miktarı

FT/M: Ayırma faktörü

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme işlemleri arasında ekstraksiyon, birlikte çöktürme, uçurma, iyon değiştirme, elektrolitik ve adsorpsiyon ile zenginleştirme sayılabilir. Bu işlemlerle uygulanan yöntemin seçiminde aşağıda ki bilgiler göz önüne alınmalıdır;

1. Ayırmayı izleyen tayin yöntemi,
2. İstenilen eser element sayısı,
3. Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü,
4. Örneğin büyüklüğü (hacim ve kütle bakımından),
5. Analiz edilecek örnek sayısı,
6. Eser elementin türü,
7. Ayırma için istenilen süre,
8. Laboratuvar imkanları ve maliyet.

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri başlıca şunlardır.

1.2.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir

fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekline birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulanan ikincisidir.

1.2.2. Elektrolitik Zenginleştirme

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

Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [4].

1.2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökelme pH'sı denetlenerek seçicilik artırılır [5].

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

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

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

1.2.4. Uçurma ile Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ve ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

1.2.5. İyon Değiştirme

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

İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

1.2.6. Kromatografik Ayırma ile Zenginleştirme

Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır.

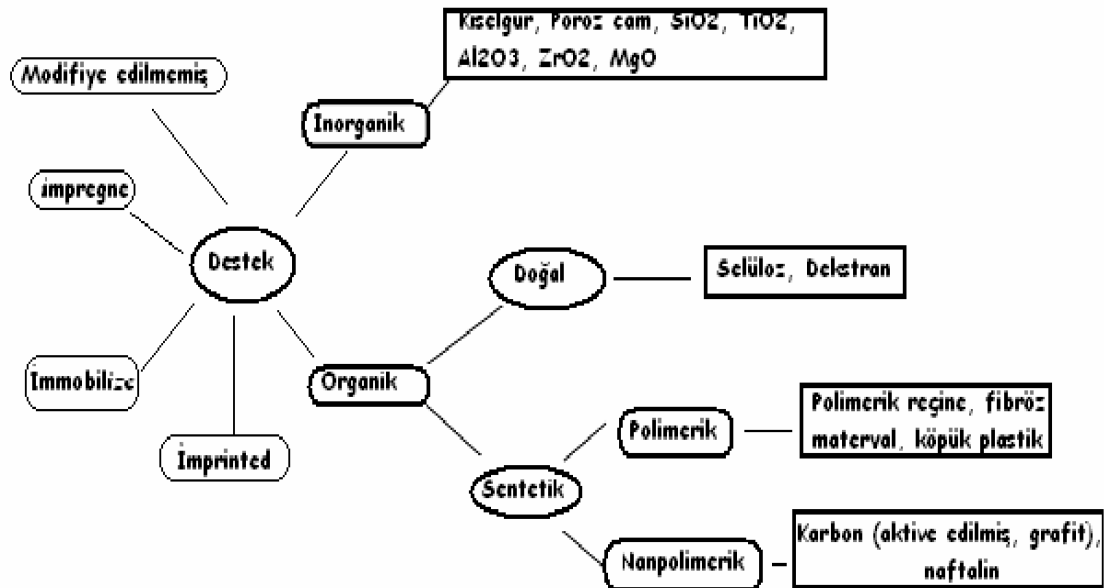
Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir.

Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir

süperkritik akışkanı olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacığı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar.

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz sıvı ya da herhangi bir çözültiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir [6].

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Yukarda anlatılanlar Şekil 1.1.'de özetlenmiştir.

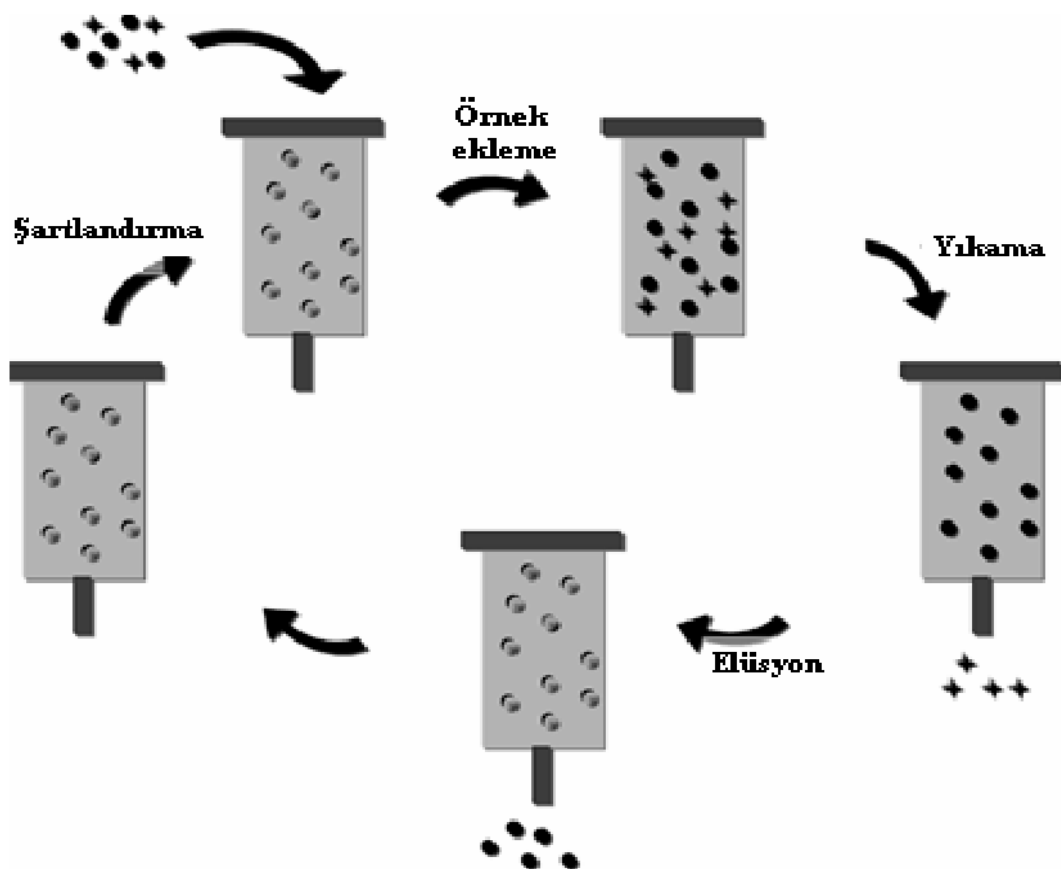


Şekil 1.1.Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Türleri[6].

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

1.2.7. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve Ph gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca aşağıdaki şekilde, Şekil 1.2.'deki gibi yapılır.



Şekil 1.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları[6].

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir:

1.2.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay reçineler de olabilir[7].

1.2.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur [8-9]. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

1.2.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon işleminde, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanmaktadır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır[10-11].

1.2.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde ise polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbanı oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüent ile işleme sokularak üzerinde ki ağır metal elüe edilir. Böylece adsorban üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür [12-13].

2. BÖLÜM

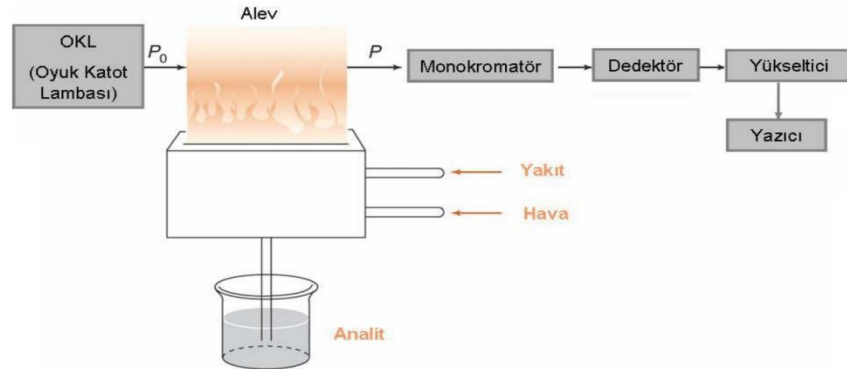
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötralhale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermalatomaştırıcılı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [14-15].

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri, hem eser hem de yüksek derişimlerdeki metalik elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılan evrensel bir analitik metottur.

Bu metodun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiyon spektrometresi denir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur [16-17].



Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi [16-17].

Düzenegin ilkesi diğerk spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğeg gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğeg gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır [18].

2.2.İşık Kaynakları

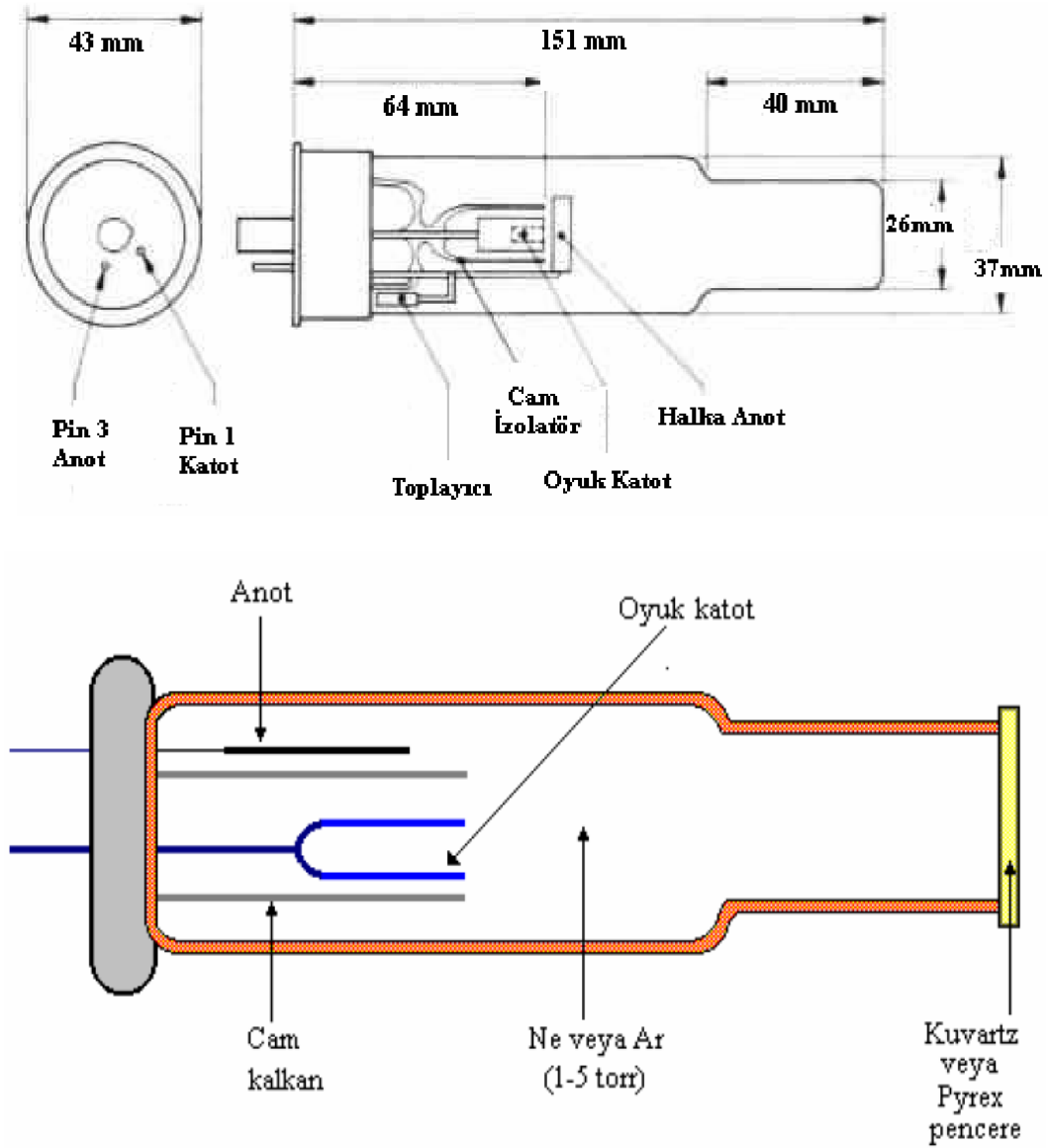
Atomik adsorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. Çünkü geniş emisyon hatlı kaynak kullanılması halinde ölçülen adsorbans değeri hat genişliğine bağılı olarak azalmaktadır. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyonu az spektral girişimli çok spesifik bir analitik teknik haline getirir.

AAS' de kullanılan başlıca ışık kaynakları oyuk katot lambaları, yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır.

Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı oyuk katot lambası (HCL) ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL) [19].

2.2.1.Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta neon yada argon gibi inert bir gazla doldurulmuştur, metal bir anot ve silindir şeklinde bir katottan oluşan cam çeperli bir tüptür. (Sekil 3.2). Katot analiz elementinin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Şekil 2.2. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambasının emisyon süreci Şekil 2.4'te resimlerle açıklanmaktadır. Elektrotlar arasına 100-400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 2-40 mA' lik bir akımdan oluşan boşalım sonucu, lamba içerisinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip inert gaz iyonları meydana gelir. Bu iyonlar gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluşturur. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

2.2.2. Çok Elementli Lambalar

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

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır [20-21].

2.2.3. Yüksek Işımalı Lambalar

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

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [22].

2.2.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar [23].

2.2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarts bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [24].

2.3.Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi denilen atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlardan analiz edilecek elementin temel düzeyde atomlarını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan dolayı düzeneğın en önemli bileşeni atomlaştırıcı olarak kabul edilmektedir. Kullanılan atomlaştırıcılar genel olarak iki başlık altında incelemektedir. Bunlar;

1. Alevli atomlaştırıcılar
2. Alevsiz atomlaştırıcılardır [25].

2.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılardaki ilk işlem örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtölür. Çözücü buharlaşarak çözelti damlaları kurmaya başlar. Çözücünün buharlaşma hızı, damlalarının büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Meydana gelen katı taneler alevin sıcaklığına göre çeşitli farklılıklara uğramaktadır. Bu oluşan farklılıklarda organik bileşikler yanar, anorganik maddeler ise birbiri içerisinde yada alevin gazıyla reaksiyon vermektedir. Çözelti tanelerinin buharlaşmasından sonra meydana gelen gaz molekülleri de ısının etkisiyle atomlarına ayrışmaktadır. Atomlaşma alev içerisinde meydana gelmektedir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türlölent Yakıcılar: Türlölent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçendik bir kapilerden püskürtölerek doğrudan aleve sis seklinde verilir [26].

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtölür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [27-28]. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 3.1’de verilmiştir.

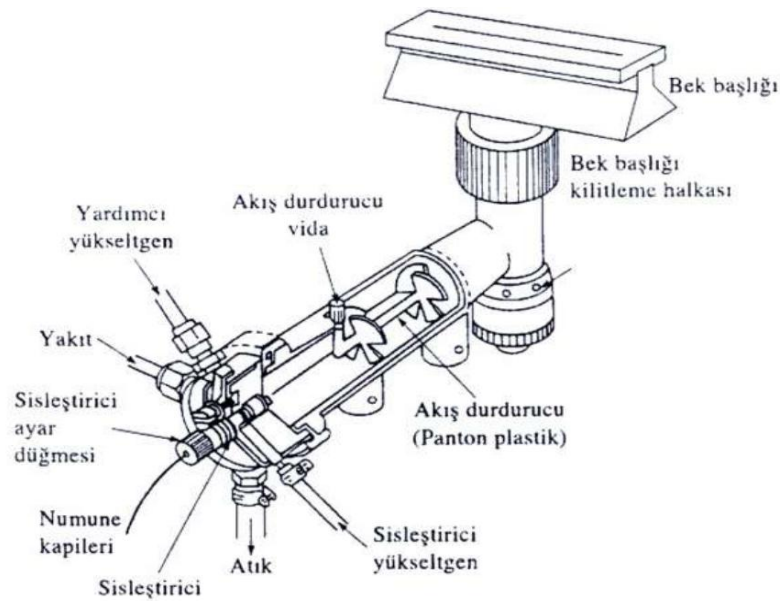
Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönuşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 2.1. AAS’ de Kullanılan Bazı Alev Türleri[27-28].

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	N ₂ O	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirci kullanılan, tipik ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.

Laminar akışlı bekler, sakın bir alev ve uzun ışıın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir.



Şekil 2.3. Bir laminar akışlı bek [29].

2.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermalatomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. [30-31].

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.

Elektrotermalatomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

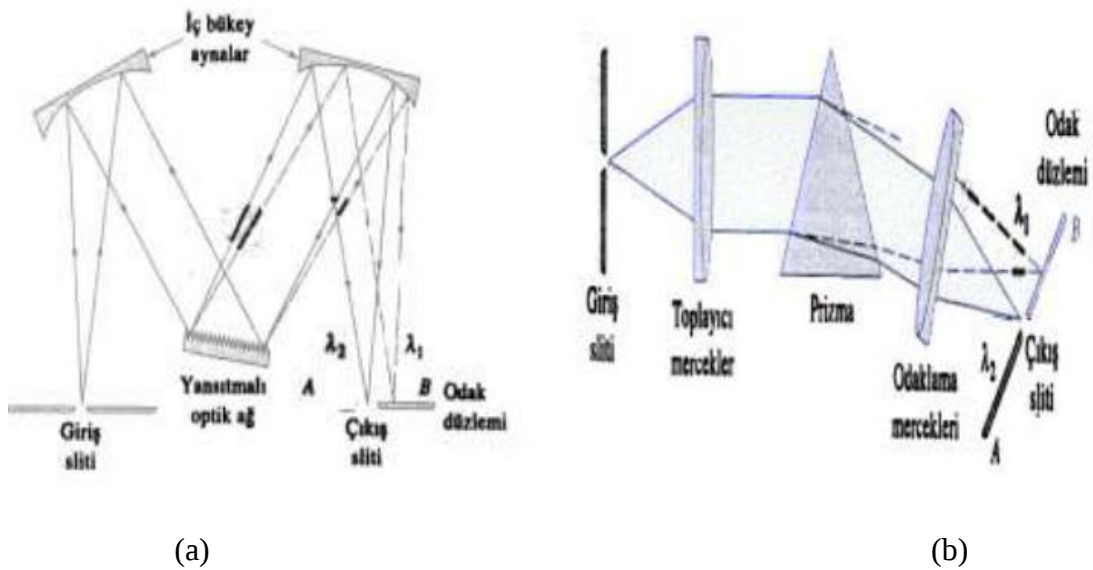
1. Elektrotermalatomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermalatomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermalatomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [32].

2.4. Monokromatör

AAS’ de kullanılan monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını, ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’ de monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ (grating) kullanılır [33]. Fakat en yaygın olarak prizmalı monokromatörler kullanılmaktadır.

2.4.1. Prizmalı Monokromatörler

Prizmalar ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ısınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir.



Şekil 2.4.a) Optik ağı monokromatör, b) Bunsen prizmalı monokromatör

Birincisi, tek bir blok malzemedan yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli prizmanın Şekil 2.7.a’da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi sağ-elli kuvars olarak imal edilirken diğerleri sol-elli olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ışının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür

prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil 2.7.b’de, 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsenmonokromatörünü göstermektedir [34].

2.5. Dedektör

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere dedektör denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ısıya duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir [35].

2.6. AAS’nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

2.6.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük birim absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [36-37].

2.6.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve uygulamada çok sayıda analizin tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır [33].

2.6.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Yapılan analizlerde sonuçlar birbirine ne kadar yakınsa ölçümleri kesinliği o kadar yüksektir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır [38].

2.6.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak

tanımlanır ve bir seri kör çözelti hazırlanarak bulunur. $X + 3\text{skör}$ formülü ile bulunan derişimdir. Skör, kör çözeltinin standart sapmasıdır, X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır [39].

2.6.5. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır GS değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir RSD değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim gereklidir [40].

2.6.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim-sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Standart ekleme, multi element analizinde eser, minör, majör elementlerin aynı anda tayini gibi faktörler, doğrusal bölgenin belirlenmesinde zorunluluk gerektirmektedir. Ayrıca bu bölge en duyar bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık bağıl standart sapmanın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir [41].

2.7. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik elementlerin tayini yapılmaktadır. Bütün elementatomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağılı olarak farklı şiddetlerde dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS’de okunan absorbans değerleri çizgi spektrumuna girer. Çizgi kalınlığı 0,05 Å kadardır. AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.7.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS’de kantitatif analiz Lambert–Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbands değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbandsı okunarak grafikte o değere karşılık gelen derişim değeri analiz edilen elementin derişimidir.

2.7.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbands derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbandsı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbandslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

2.8. AAS’de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi seklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å’dir. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle, 10^{-4} Å’den daha geniştir ($0,02 - 0,05$ Å) [42].

Doppler Etkisi: Atomların çok hızlı hareketleriyle ortaya çıkar. Monokromatöre (alıcıya) doğru ilerleyen atomlar düşük dalga boylarında, uzaklaşanlar ise yüksek dalga boylarında ışın yaymaları nedeniyle ortaya çıkar. Sesteki olayın benzeridir. Bu küçük dalga boyu kaymaları hattı genişletir. Doppler genişlemesi, absorpsiyonda da vardır. Gelen ışına doğru hareket eden atomlar, uzaklaşanlara göre daha uzun dalga boyunda ışın absorplarlar [43].

Basınç Etkisi: Sıcaklığın etkisi ile basınç artar ve basınç çarpışmayı artırır. Çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi) [42].

2.9. AAS’de Sıcaklık Etkisi

Temel enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_0) ile uyarılmış enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_j) arasındaki dağılım Boltzman dağılımı ile verilir. Bu,

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

şeklinde ifade edilir. Burada k, Boltzman sabiti (1.38×10^{-16} erg/derece), T mutlak sıcaklık (K), ΔE iki düzey arasındaki enerji farkı, P_j ve P_0 ise istatistiksel ağırlıklar olup her bir kuantum düzeyindeki eşit enerjiye sahip hallerin sayısıdır. Uyarılmış hallerin sayısı ne kadar büyükse, emisyon şiddetleri çok büyük olur. Boltzman eşitliğine göre, sıcaklık arttıkça, N_j ’nin değeri de büyür. Sıcaklık arttıkça uyarılmış atom sayısı artar ve dolayısıyla emisyon şiddeti artar. Bu yüzden sıcaklık kontrolü önemlidir.

Absorpsiyon ve floresans tekniklerinde, sıcaklık daha az önemlidir. Çünkü bu tekniklerde uyarılmış atomların değil, temel düzeydeki atomların sayısı önemlidir [43].

2.10. AAS’de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder [43].

2.10.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak

ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

2.10.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler [42].

2.10.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İkinci yöntem ise, $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir.

2.10.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [36].

2.10.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biride, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimleri özel tekniklerle önlenir [41-43] .

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Sentezde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Aldrich ve Fluka marka olup analitik saflıktadır. Bu maddelerden (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, silikajel ve toluen, (3-merkaptopropil)trimetoksisilan bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır. Etil alkol cam malzemelerin temizliğinde kullanılan temel kimyasal maddedir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde toluen kullanılmıştır.

3.2. Sentezde Kullanılan Metodun Belirlenmesi

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi, reaksiyona girecek başlangıç maddeleri başta olmak üzere, birçok etkene bağlıdır. Bir reaksiyonun doğru sonuçlanması ön hazırlık ve ortam şartlarının doğru şekilde ayarlanmasıyla ancak mümkün olabilmektedir. Öncelikle reaksiyonun planlanması yapılarak, literatür taramasının doğru şekilde tamamlanmasıyla ve sonunda literatüre en uygun madde ve malzemelerin seçilmesi ile başlamaktadır. Reaksiyonun mekanizması ile olası ürün ve yan ürünlerin başlangıçta öngörülmesi, reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunun etkin bir şekilde yapılmasında büyük öneme sahiptir.

Reaksiyon işlemi boyunca kullanılacak malzemelerin temizliği ve kimyasal malzemelerin saflığı en çok dikkat edilmesi gereken kurallardandır. Deneye başlamadan önce kullanılacak bütün kimyasal maddelerin saflıklarının, erime/kaynama noktaları ya da kırılma indisleri gibi fiziksel sabitleri literatürlerle karşılaştırılarak kontrol edilmesi, katılar için ise kristallendirme yöntemi ile saflaştırılması gerekmektedir.

Reaksiyon, özel olarak otoklav ya da basınçlı sistemler gerektirmediği sürece açık sistemlerle gerçekleştirilmeli ve bununla birlikte; ortam şartlarının özellikle havadaki

suyun reaksiyon ortamını etkilememesi için kurutma başlıklarının kullanılması, hedeflenen reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır.

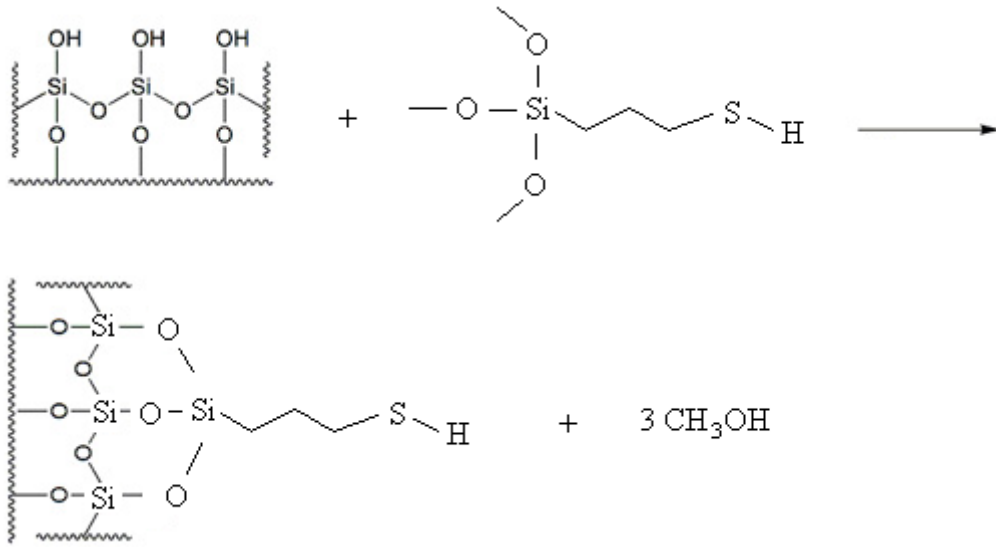
Bir reaksiyonda, o reaksiyona uygun ilk şartlar yerine getirildikten sonra reaksiyonun başlatılmasının ardından, istenen ürünün elde edilmesi doğru parametrelerle birlikte çalışmakla mümkündür; çünkü bir reaksiyonun gidişinde en önemli parametreler; sıcaklık, süre, konsantrasyon, reaksiyonda kullanılan reaktiflerin özellikleri, katalizör ve çözücünün özellikleridir. Bir reaksiyonda çözücü, sıcaklık, konsantrasyon parametreleri çeşitli deneylerle belirlendikten sonra deneyin hangi zamanda bitirileceği çok önemlidir. Reaksiyon ilerleyişi genellikle ince tabaka kromatografisi yardımıyla kontrol edilerek takip edilir ve reaksiyonda oluşan yeni ürünlerin varlığı ve sürenin belirlenmesi bu yöntemle sağlanır. Aynı zamanda reaksiyon ortamından alınan örneklerin ¹H-NMR veya FT-IR gibi yöntemlerle incelenmesi de reaksiyon süresinin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır.

Bu çalışmada ki reaksiyon için literatür taramalarının sonucunda doğru reaksiyon koşulları ve mekanizmaları belirlenmiştir. Defalarca yapılan deneylerle, çözücü, uygun sıcaklık ve doğru katalizör belirlenmiştir. Uygun çözelti ortamında gerçekleştirilen reaksiyon geri soğutucu altında karıştırılarak ve aynı zamanda belirlenen sıcaklıkta ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak ince tabaka kromatografisi yöntemiyle reaksiyon ortamının takip edilmesi ile reaksiyon süresi belirlenmiştir. Ayrıca aynı koşul sürelerin tekrarlanabilirliği kontrol edilerek doğru reaksiyon parametreleri elde edilmiştir.

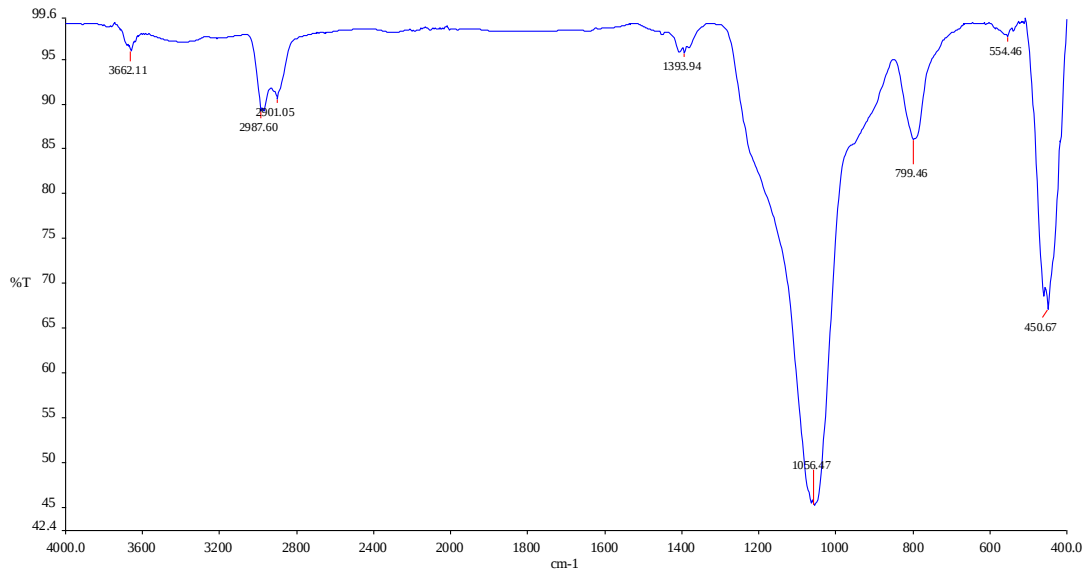
FT-IR tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı ön bilgileri elde etmede kullanılmaktadır. Bazı katı ve sıvı maddelerin FT-IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum veya çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnek ile etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Elde edilen spektrumlar yardımcı kaynaklar ve IR kalibrasyon ile literatür bilgilerin faydalanılarak değerlendirilmiştir.

3.3. (3-merkaptopropil)trimetoksisilan Sentezi

0.2 g (3-merkaptopropil)trimetoksisilan bileşiği ve 1 g silikajel (tanecik boyutu: 0,04-0,063 mm) 20 mL' lik kuru tolüen ile çözülerek 50 mL' lik bir reaksiyon balonu su banyosu içerisinde 80 °C' de ısıtılarak geri soğutucu altında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının sonucunda 80 °C' de evaporatordetoluen buharlaştırılarak, krem renkli katı ürün elde edildi.



Reaksiyon 1:(3-merkaptopropil)trimetoksisilan ile silikajel tepkimesi

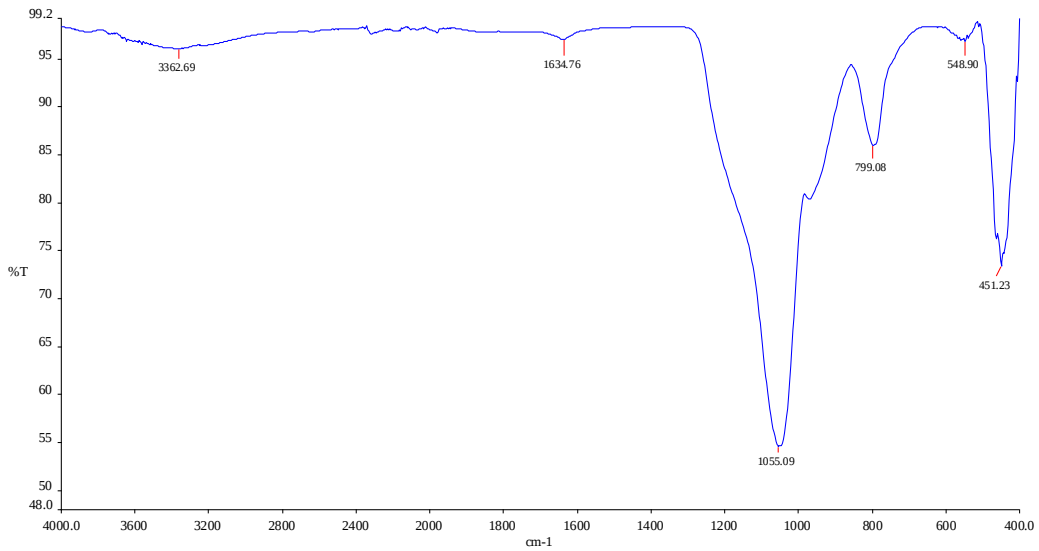


Şekil 3.1. Sentezlenen ürüne ait FT-IR spektrumu

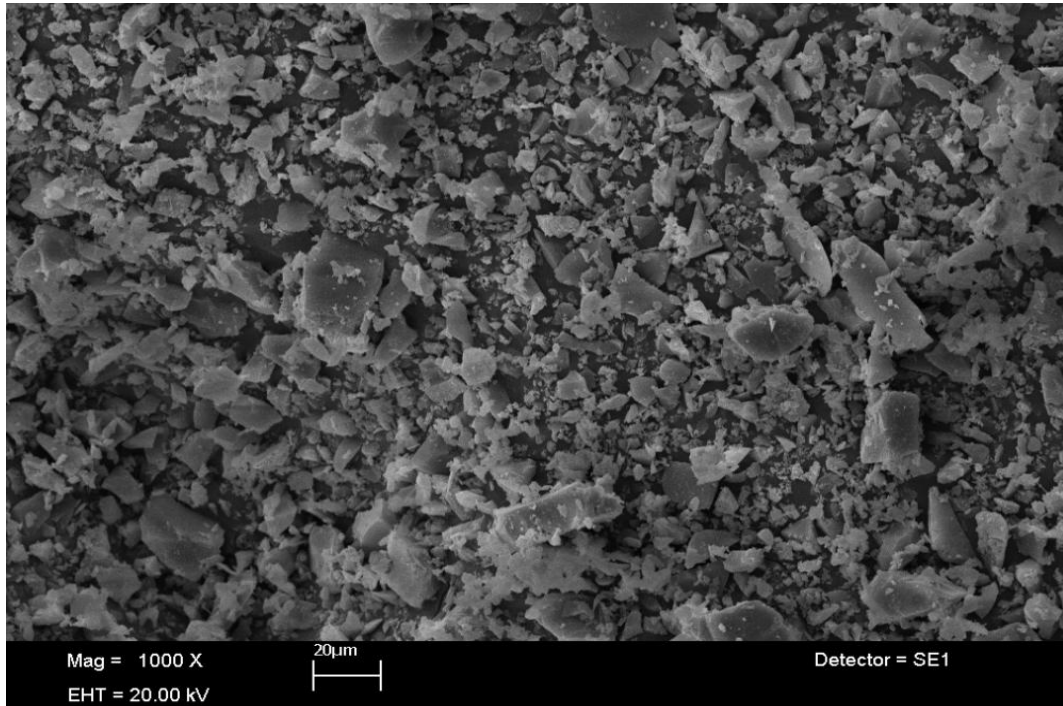
FT-IR (cm⁻¹): 1393.94 (Alifatik Si-O), 2901.05-2987.60 (Alifatik C-H)

3.3.1. Silisyum Dioksit

Silisyum dioksit veya silika, oksijen ve silisyum içeren kimyasal bileşiktir. Kimyasal sembolü SiO_2 'dir. SiO_2 , daha çok herhangi bir malzeme yerine, kristalin formları (polimorf) şeklinde bulunmaktadır. Kuvars, topaz ve ametist gibi 17 farklı kristal formları vardır. Doğada bazı taşlarda ve kuvarslarda bulunmaktadır. Kullanılan silisyum dioksit tanecik boyutu 0,04- 0,063 mm' dir.



Şekil 3.2. Silikajel için FT-IR spektrumu



Şekil 3.3. Sentezlenen ürüne ait SEM görüntüsü

3.3.2. Elementel Analiz

Sentezlenen ürün etil alkol içinde birkaç kez kaynatılarak fiziksel olarak tutunmuş olan başlangıç maddelerinden ayrıldıktan sonra elementel analiz cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda %5,65 C, %1,05 H ve %2,43 S elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre silikajel yüzeyine silan bileşiğinin kimyasal olarak bağlandığı anlaşılmıştır.

3.4. Sentezde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen bileşiğin FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde alınmıştır. Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralanmıştır.

- Leo Marka 440 Model SEM
- Leco Marka TruSpec Model Elementel Analiz Cihazı
- Shimadzu 8400 FT-IR Spektrofotometresi,
- Elecrothermal Marka 9200 Model Erime Noktası Tayin Cihazı

Ayrıca deney boyunca;

- Su Banyosu,
- MS300HS Model Isıtıcılı Karıştırıcı,
- Heidolph Marka Laborota 4001 HB digitalRotaryEvaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC AlufolienKieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300 °C)

Eser düzeydeki Au ve Cd iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi bu iyonların (3-merkaptopropil)

trimetoksisilan'isilikajel ile kompleksleştirilip mini kolona doldurularak Cd ve Au için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. pH 6'da Cd geri kazanılabilirken, pH 3,5'da ise Au geri kazanılabilmektedir. Kolonda tutulan metaller Cd için 2 M HNO₃ ile elüe edilirken, Au için 3 M HCl + 1 M Tiyoüre ile elüe edilerek elüattaki metaller alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem maden örneklerindeki analit iyonlarının tayinleri için uygulanmıştır.

3.5. Gereç

3.5.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi:

Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Marka AA800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alev olarak hava / asetilen alevi kullanıldı. Aletsel değişkenler Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışılan Elementler için Aletsel Değişkenler

Element	Çalışma Dalga Boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)
Cd	228,8	8
Au	242,8	10

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0,1 mg duyarlılıktaki PRECISA analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ultra saf su kullanılmıştır. Saf su elde edilmesinde Milipore marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikro pipet: Deneysel çalışmalarda Nichiryo ve Isolab marka 10–100 µL 100–1000µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

Etüv: Toplanan gerçek örneklerin, cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200⁰C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Katı Faz Ekstraksiyon Kolunu: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 2,5 mm ve 3,5 cm olan mini bir cam kolon kullanılmıştır. Temizlenmiş kolonun en altına bir miktar cam pamuğu konularak, üzerine (3-merkaptopropil)trimetoksisilan ile silikajel ile reaksiyon sonucu oluşan reçineden 250 mg yerleştirilmiştir. Reçine yerleştirilen kolon her kullanımdan önce 10-15 mL saf su ile yıkanmıştır. Devamında kolondan geçirilecek olan model çözeltinin pH' ına göre ilgili tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırılmıştır.

3.5.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Tez çalışmasında kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler kullanılmadan önce deterjanla iyice yıkanmış sonra saf sudan geçirilmiştir. Daha sonra %10 luk HNO_3 çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra deiyonize sudan geçirilip kullanılmıştır.

Stok ve Ara Stok Çözelti: Cd ve Au tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu hazırlanan stoklar zenginleştirme işleminde kullanılmıştır.

2 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65' lik derişik HNO_3 ' ten 13,8 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

3 M HCl + 1 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik derişik HCl ' den 24,9 mL alınmış, 7,6 g $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ' den tartılıp karıştırılarak çözelti saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Kral Suyu: HCl asit ve HNO_3 ' in 3:1 oranında göre karıştırılmasıyla oluşturulmuştur.

pH 2.0 tamponu: Yoğunluğu 1,71g/mL olan % 85'lik o- H_3PO_4 ' den 245 μL ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3.0 tamponu: Yoğunluğu 1,71g/mL olan % 85'lik o- H_3PO_4 ' den 135 μL ; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' dan 3,118 g alınarak saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3.5 tamponu: Uygun miktarlarda $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak suda çözülmüş ve pH metre yardımı ile pH' ı ayarlandıktan sonra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 4.0 tamponu: 15,4 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ suda çözülerek üzerine 57,6 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 5.0 tamponu: 1,4 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ suda çözülmüş ve üzerine 8 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek 100 mL' ye tamamlanmıştır.

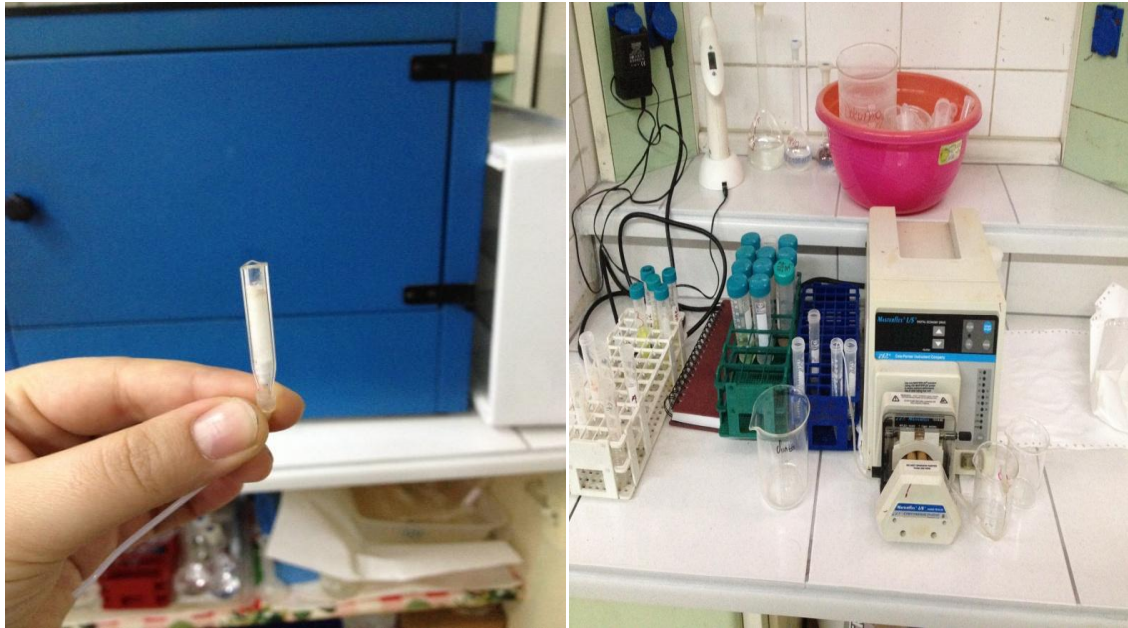
pH 6.0 tamponu: 21,09 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 7,61g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş, karıştırılarak çözelti 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 6.5 tamponu: Uygun miktarlarda $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak suda çözülmüş ve pH metre yardımı ile pH' ı ayarlandıktan sonra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7.0 tamponu: 1,244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

3.5.3. Deriştirme Kolonunun Hazırlanması

Au ve Cd için ayrı ayrı bulundukları ortamdan ayrılıp zenginleştirmek için kullanılan mini kolon resimde görüldüğü gibi camdan imal edilmiştir.



Resim 3.1. Mini Kolon ve Peristaltik Pompa

Kolon temizlenip kurutulduktan sonra taban kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirilmiştir. Cam pamuğunun üst kısmına 250 mg sentezlenmiş (3-

merkaptopropil)trimetoksisilan reçinesi aktarılmıştır. Kolondaki reçine kullanılmadan önce 20 mL aseton ve bol miktarda saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemlerin sonucunda kolon zenginleştirme amacıyla kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

4.1. Yöntem

Analit iyonlarının gerçek ortamdan ayrılması, zenginleştirilmesi ve analizi için öncelikli olarak çalışma model çözeltilerle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 25 µL Au ve Cd içeren 25 mL' lik model çözeltiler Au için pH 3,5' a, Cd için ise pH 6' ya tamponlandı. 250 mg reçine ile doldurulmuş olan mini kolon önce saf su ile yıkanarak, devamında kolonu şartlamak için 5 mL tampon çözelti geçirildi. Bu işlem her kolonda tutunma öncesi tekrarlandı. 250 µL model çözeltiden alınıp, 2 mL tampon çözelti ilavesi yapılarak son hacim 10 mL' ye tamamlandı. Au ve Cd için ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler kolondan 1 mL.min⁻¹ akış hızında geçirildi. Au ve Cd metalleri şelatları halinde reçine üzerinde tutunurken kolonu terk eden çözelti atığa gönderildi. Kolonda bulunan şelat formunda ki analitleri geri kazanmak amacıyla Au için 10 mL 3 M HCl + 1 M CS(NH₂)₂ ile elüe edilirken, Cd için de 10 mL 2 M HNO₃ ile elüsyon gerçekleştirildi. Alınan çözeltiler, AAS ile analiz edildi. Kör çözeltiler içinde, model çözelti eklemesi yapılmadan aynı işlem basamakları tekrarlandı.

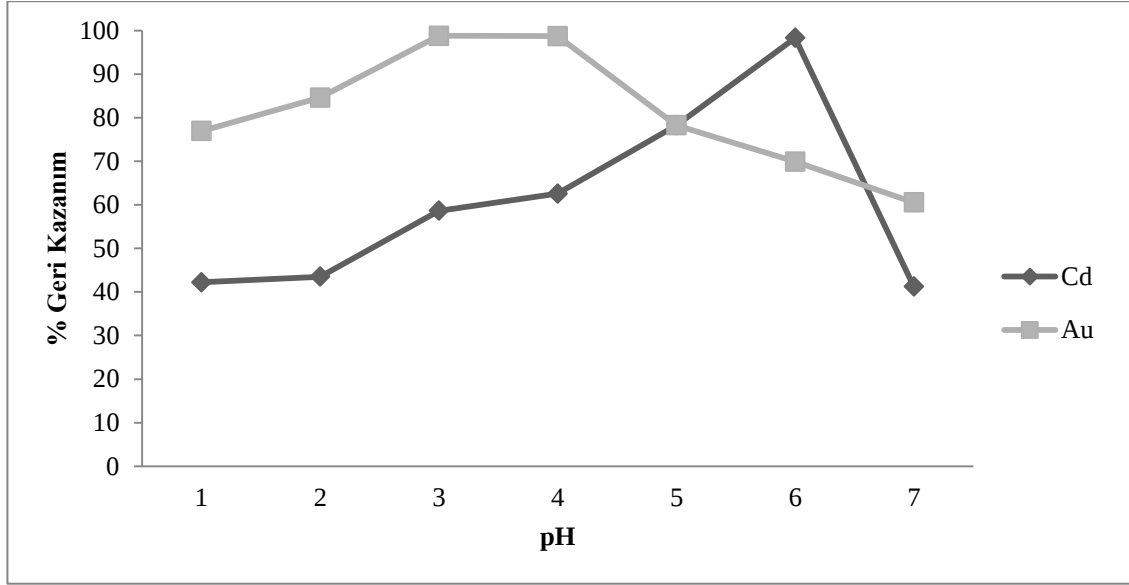
4.2. Yöntemin Optimizasyonu

Bu çalışmada ilk olarak kolon üzerinde en yüksek adsorpsiyonun sağlanması için optimumpH belirlendi. Daha sonra analit iyonlarının geri kazanma verimini etkileyecek adsorban miktarı, örnek çözeltisi akış hızı, örnek hacmi ve matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametreler optimize edildi.

4.2.1. pH' nın Etkisi

Çalışmada Au ve Cd için mini kolon üzerinde analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı pH aralığını belirlemek için pH taraması yapıldı. Tarama sonucunda

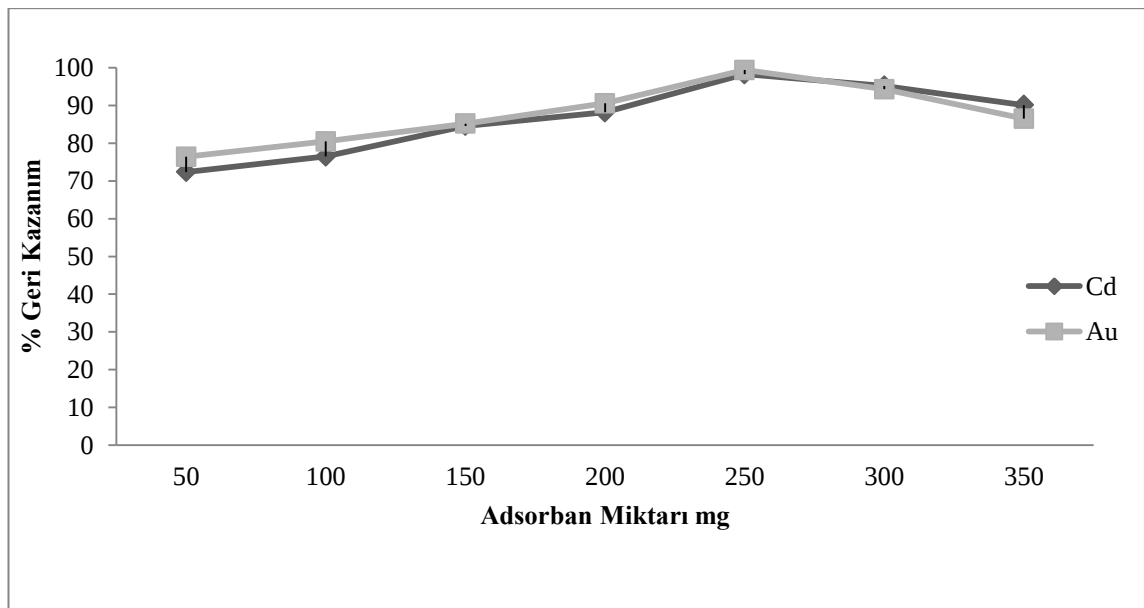
analitderişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Bundan sonra ki çalışmalarda Au için pH 3,5’ da, Cd için pH 6 olacak şekilde ortam hazırlanmıştır.



Şekil 4.1. Au ve Cd İyonun Geri Kazanılma Değerine pH Etkisi

4.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi

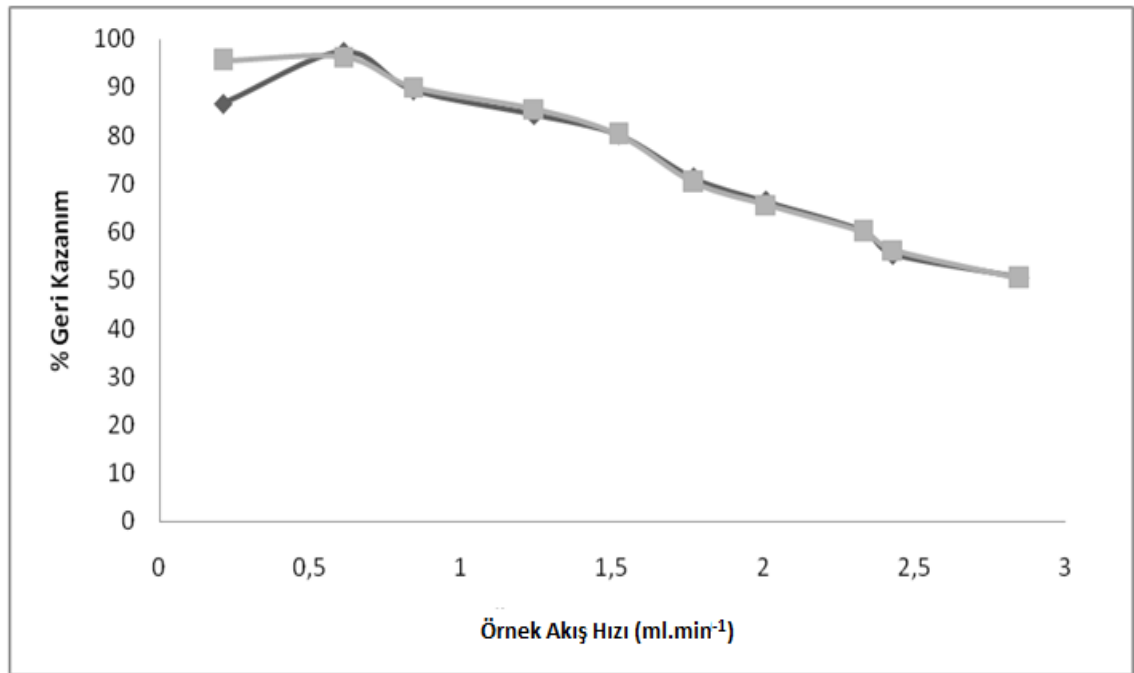
Çalışmada metal iyonlarını kompleks haline getirmek için (3-MPTS) reçinesi kullanılmıştır. Optimum reçine miktarını belirlemek için 50-350 mg arasında değişen miktarlar ile tarama yapılmıştır. Optimum geri kazanım değerleri, Au ve Cd için 250 mg olduğu tespit edilmiştir.



Şekil4.2. (3-merkaptopropil)trimetoksisilanMiktarının Au ve Cd İyonlarının Geri Kazanılmasına Etkisi

4.2.3. Örnek Akış Hızının Etkisi

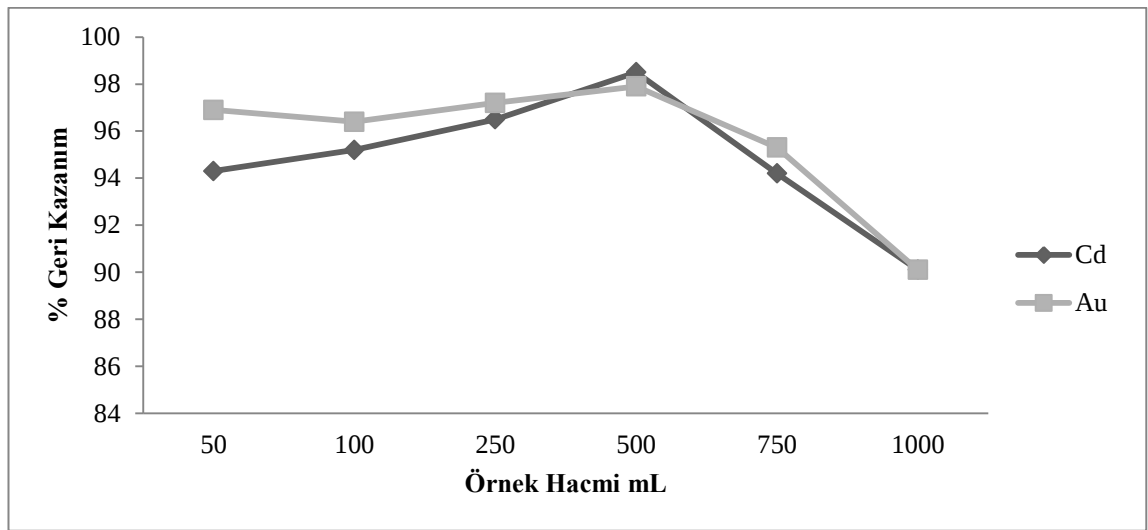
Örnek çözeltisi akış hızının Au ve Cd iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisini incelemek amacıyla mini kolon üzerinden peristaltik pompa yardımıyla 0,5-3 ml.min⁻¹ aralığında geçirildi. 0,61 ml.min⁻¹ akış hızında Au ve Cd iyonları için elde edilen tüm geri kazanım değerleri kantitatifdir.



Şekil 4.3. Au ve Cd İyonun Geri Kazanılmasında Örnek Akış Hızının Etkisi

4.2.4. Örnek Hacminin Etkisi

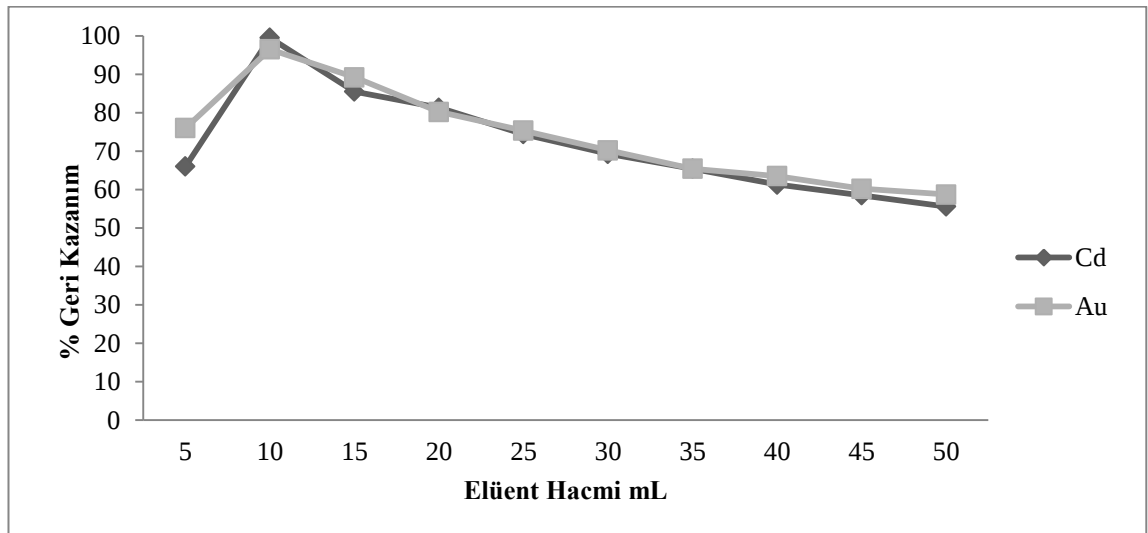
Au ve Cd iyonlarının 500 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı 500 mL' nin üzerindeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Au ve Cd iyonunun Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi

4.2.5. Elüent Hacminin Etkisi

Au ve Cd iyonlarının 10 mL elüent hacminde optimum kantitatif olarak geri kazanıldığı 10 mL' nin altındaki ve üzerindeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.5. Au ve Cd İyonunun Geri Kazanılmasında Elüent Hacminin Etkisi

4.2.6. Elüent Cinsi ve Derişimi

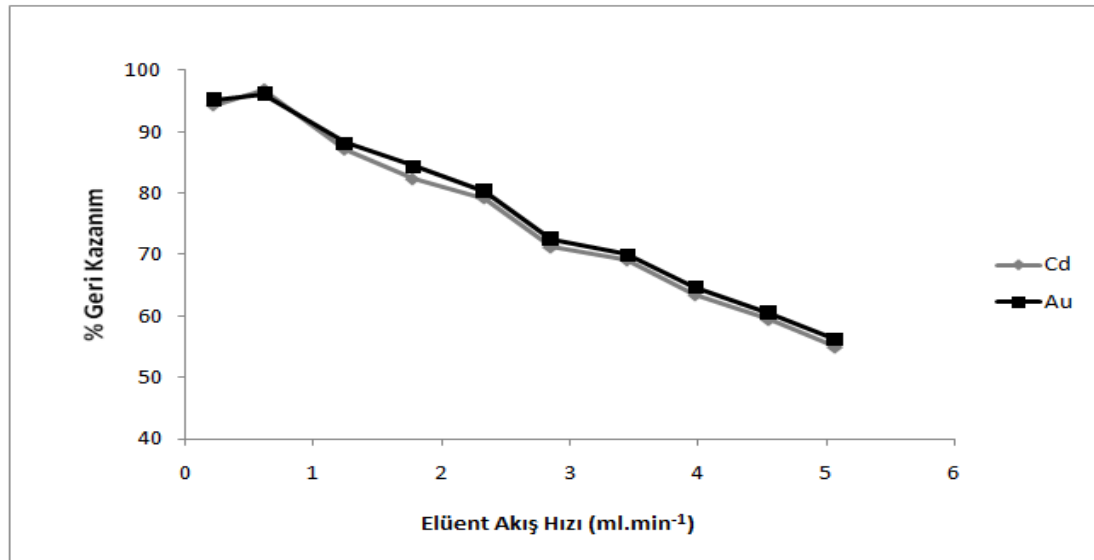
Au ve Cd iyonlarının optimum geri kazanımında elüent cinsi ve derişiminin etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.1. Elüent Cinsi, Derişimi ve Geri Kazanımı

İyon	Elüent Cinsi	Elüent Derişimi	Geri Kazanım
Au	HCl+CS(NH ₂) ₂	3M+1M	97,8±0,5
Cd	HNO ₃	2M	95,1±0,4

4.2.7. Elüent Akış Hızı

Au ve Cd iyonlarının geri kazanmasında elüent akış hızının etkisini incelemek amacıyla mini kolon üzerinden peristaltik pompa yardımıyla 0,5-5 ml.min⁻¹ aralığında elüent çözeltisi geçirildi. 0,61 ml.min⁻¹ akış hızında Au ve Cd iyonları için elde edilen tüm geri kazanma değerleri kantitatifdir.



Şekil 4.6. Au ve Cd İyonunun Geri Kazanılmasında Elüent Akış Hızının Etkisi

4.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Gerçek örnek ortamında bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyonların, Au ve Cd iyonlarının mini kolon üzerinde adsorpsiyonu üzerine yaptıkları girişim etkileri incelendi. Cd iyonu için girişim etkisi olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.2' de verilmiştir. Au için ise incelenen tüm matriks iyonları için belirtilen derişimlerde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Au iyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon	Konsantrasyon ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Tuz	Geri Kazanım $\pm s$ (%)
			(Au)
Na^+	5000	NaNO_3	98 ± 1
K^+	15000	KNO_3	99 ± 2
Mg^{2+}	10000	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 ± 1
Ca^{2+}	8000	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99 ± 2
Fe^{3+}	100	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	101 ± 1
Zn^{2+}	100	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97 ± 1
SO_4^{2-}	3000	K_2SO_4	102 ± 1
Cl^-	2000	KCl	100 ± 1
PO_4^{3-}	2000	KH_2PO_4	96 ± 1
Pb^{2+}	100	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	101 ± 1

Tablo 4.3. Cd iyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon	Konsantrasyon ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Tuz	Geri Kazanım $\pm s$ (%)
			(Cd)
Na^+	100	NaNO_3	51 ± 1
K^+	150	KNO_3	49 ± 1
Mg^{2+}	100	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52 ± 1
Ca^{2+}	80	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	44 ± 1
Fe^{3+}	10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	53 ± 1
Zn^{2+}	5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 ± 1
SO_4^{2-}	30	K_2SO_4	43 ± 1
Cl^-	20	KCl	54 ± 1
PO_4^{3-}	20	KH_2PO_4	53 ± 2
Pb^{2+}	10	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	57 ± 1

4.3. Gerçek Örneklerle Uygulamalar

4.3.1. Gerçek Örneklerden Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yönteminin geçerliliğini belirlemek için Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş.' den alınan maden örneklerine geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Örnekler 3

paralel olarak uygulanmıştır. Maden örneklerinden 1.0 g tartılarak 50 mL' lik behere aktarılmıştır. Örneklerin üzerine 20 mL kral suyu eklenerek beher saat camı ile kapatılmıştır. 150 °C' lik ısıtıcı tablo üzerinde kuruluğa yakın bir noktaya kadar kral suyu buharlaştırılmıştır. Beherde kalan nemli örneğe 15 mL daha kral suyu ilave edilerek buharlaştırma işlemine devam edilmiştir. Son buharlaştırma işleminden sonra beherde kalan nemli kalıntı, 0,1 M HCl ile çalkalanarak, mavi band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Birkaç defa tekrarlanan yıkama işlemi ile beherdeki kalıntı tamamen süzgeç kağıdına alınmıştır.

Süzgeç kağıdında bulunan kalıntı tekrar 0,1 M HCl ile birkaç kez yıkadıktan sonra süzöntünün pH değeri 3,5 e ayarlandıktan sonra saf su ile 50 mL' ye tamamlanarak, çözeltiye mini kolonda zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Mini kolonda tutunmuş olan Au 3M HCl+1M tiyoüre ile elüe edilmiştir. Eluattaki analit alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Maden örneklerinde bulunan Au miktarları Tablo 4.6' da gösterilmiştir. Elde edilen değerler aynı örneklerin analizinin yapıldığı başka bir çalışmanın [44] sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.4. Maden Örneklerindeki Altın İyonlarının Geri Kazanımları

Örnek	Bulunan Değer (ppm)	Referans Değer* (ppm)	Geri Kazanım
Gümüştaş			
Madencilik	1,70 ± 0,13	1,73 ± 0,16	98 ± 5
1. Örnek			
Gümüştaş			
Madencilik	3,42 ± 0,15	3,35 ± 0,25	102 ± 4
2. Örnek			

*: [44]

5. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada maden örneklerinde bulunan Au ve Cd'un alevli AAS ile tayin edilmesinden önce bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak katı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır.

Tez kapsamında mini kolon tekniği kullanılarak eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde (3-merkaptopropill)trimetoksisilan ile modifiye edilmiş silikajel dolgulu kolonun kullanılabilirliği incelenmiştir. Au ve Cd elementlerinin zenginleştirilmesi için peristaltik pompa yardımı ile yöntem önce model çözeltilerle optimize edilmiştir. Daha sonra yöntem gerçek örnek olan maden numunelerine uygulanmıştır.

İlk önce pH değerinin eser metal iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenmiştir. İncelenen pH değerlerinde, pH 3,5'de Au ve pH 6'da ise Cd' un kantitatif olarak geri kazanılabildiği görülmektedir. Elüent çözeltisi olarak Au için 3 M HCl + 1 M CS(NH₂)₂, Cd için ise 2 M HNO₃ kullanılmıştır.

Çalışmada metal iyonlarını kompleks haline getirmek için (3-merkaptopropill) trimetoksisilan ile modifiye edilmiş silikajel adsorban olarak kullanılmıştır. Optimum reçine miktarını belirlemek için 50-350 mg arasında değişen miktarlarda adsorban kullanılmıştır. Au ve Cd iyonları için optimum adsorban miktarı her iki iyon için de 250 mg olarak belirlenmiştir.

Örnek çözeltisi akış hızının Au ve Cd iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisini incelemek amacıyla mini kolon üzerinden peristaltik pompa yardımıyla 0,5-3 ml.min⁻¹ aralığında örnek çözelti geçirilmiştir. 0,6 ml.min⁻¹ akış hızında Au ve Cd iyonları için elde edilen tüm geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Au ve Cd iyonlarının 500 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı 500 mL'nin üzerindeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmüştür.

Au ve Cd iyonlarının 10 mL elüent hacminde kantitatif olarak geri kazanıldığı 10 mL'nin altında ve üstünde ki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmüştür.

Au ve Cd iyonlarının geri kazanmasında elüent akış hızının etkisini incelemek amacıyla mini kolon üzerinden peristaltik pompa yardımıyla $0,5-3 \text{ ml.min}^{-1}$ aralığında elüent geçirildi. $0,6 \text{ ml.min}^{-1}$ akış hızında Au ve Cd iyonları için elde edilen tüm geri kazanma değerleri kantitatifir.

Gerçek örnek ortamında bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyonların, Au ve Cd iyonlarının mini kolonda adsorpsiyonu üzerine yaptıkları girişim etkileri incelenmiştir. Cd iyonu için girişim etkisi olduğu görülmüştür. Au için geri kazanma değerlerinin yüksek olması neticesinde gerçek örneklerle geçilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen derişimlerde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin gerçek örnek uygulaması için yerel bir madencilik firmasından alınan maden örnekleri analiz edilmiştir. Analizler 3 paralel olarak uygulanmıştır. Aynı numuneler daha önce doğruluk çalışmaları yapılmış farklı bir yöntemle analiz edilmiş ve sonuçlar geliştirilen yöntemle karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak geliştirilen yöntem pH 3,5'de maden örneklerde bulunan Au iyonunun ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde seçici olduğu görülmüştür. Yöntemin kesinliği ve doğruluğu oldukça iyidir. Yöntem kolay ve her laboratuvarında uygulanabilir niteliktedir.

KAYNAKLAR

1. Turan S., 2013. Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Ağır Metal iyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
2. Tokaloğlu, Ş., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
3. Enstrümantal Analiz Laboratuvar Notları, 2001. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
4. Sarıpinar, E., Guzel, Y., Onal, Z., İlhan, I. O., & Akcamur, Y. (2000). 4-(-4-methoxybenzoyl)-5-(-4-methoxyphenyl)-2, 3-dihydro-2, 3-furandione, its synthesis, thermolysis and Diels-Alder reactions with Schiff bases: Experimental data and calculations. **Journal Of The Chemical Society Of Pakistan**, 22(4), 308-317.
5. He-Xi, C., Kollenz, G., 1993. 4-Benzoyl-5-Phenyl-1,3-Oxathiol-2-On. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 30:501–504.
6. Tunçeli, A., (1998). Gümüş ve Palladyum'un XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi, Ankara.
7. Tokaloğlu, S., XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1993.
8. Vakarelski, I. U., McNamee, C. E., & Higashitani, K. (2007). Deposition of silica nanoparticles on a gold surface via a self-assembled monolayer of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 295(1), 16-20.

9. Minczewski, J Chwastowska and R. Dybezynski, (1982). Separation and preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, New York.
10. Elçi, L., Işildar, S., & Doğan, M. (1994). Spectrophotometric determination of gold and palladium in anode slimes after separation with Amberlite XAD-7 resin. **Analytica chimica acta**, 293(3):319-324.
11. Sighinolfi, G. P., & Santos, A. M. (1976). Determination of gold in geological samples at parts per milliard levels by flameless atomic-absorption spectroscopy. **Microchimica Acta**, 66(1-2):33-40.
12. G. Yıldırım, Selen. (1982). Tellür Bakımından Zengin Bakır Anot Çamurlarının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gebze.
13. Kılınç, E., Köseoğlu, F., (1991). Analitik Kimya, 12-20, 660-665, Bilim Yayıncılık, Ankara.
14. Armağan, F., (2000). Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
15. Rohmhaas, Industrial Grade Polymeric Adsorbent, 2002.
16. Narin, İ, Soylak, M., Kayakırılmaz, K., Elçi, L., Doğan, M., (2002). XAD-16-PAN Şelat Reçinesinin Sentezi ve Metal Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanımı, *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, 103.
17. Yılmaz, V., (2006). Amberlite XAD 1180-TAN Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Elementlerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
18. Fan, Z., (2007). Determination of Antimony(III) and Total Antimony by Single-Drop Microextraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 585:300-304.

19. Garbos, S., Bulska, E., Hulanicki, A., Fijałek, Z., Sołtyk, K., (2000). Determination of Total Antimony and Antimony(V) by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Selective Separation of Antimony(III) by Solvent Extraction with N-BenzoylN-Phenylhydroxylamine, **Spectrochimica Acta Part B**, **55**, 795-802.
20. Chakrapani, G., Murty, D.S.R., Mohanta, P.L., Rangaswamy, R., (1998). Sorption of PAR– Metal Complexes on Activated Carbon as a Rapid Preconcentration Method for the Determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in Ground Water, **Journal of Geochemical Exploration**, **63**:145-152.
21. Ueno, K., Imamura, T., Cheng, K.L., (1992). Handbook of Organic Analytical Reagents, 129, 2nd Edition, CRC Pres.
22. Işıldar Altın, S., (1992). Palladyum Amberlite XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirildikten sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
23. Narin, İ., (2002). Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Niğde.
24. Elçi, L., (2000). Zenginleştirme Yöntemleri Ders Notları, Kayseri.
25. Yavuz O., Aksay, A., (2006). Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, **F. Ü. Sağlık Bilimleri Dergisi**, **20**(3), 259-269.
26. Zief M., (2005). Solid Phase Extraction for Sample preparation, Phillipsburg, JT Baker.
27. Camel, V. (2003). Solid Phase Extraction of Trace Elements, **Spectrochim. Acta**, **(B) 58**:117-1233.
28. Tuzen, M., Soylak, M., (2004). Column System Using Diaion HP-2MG for Determination of Some Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, **504**:325-334.

29. Mizuike A., (1983). Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York.
30. Morrison G.H. (Editör), (1967). Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York.
31. Doğan M., Elçi L., Soylak M., (1999). Çevresel Örneklerde Eser Elementlerin Amberlite Reçine ve Aktif Karbon Dolgulu Mini Kolonlarda Ön Zenginleştirildikten Sonra Tayinleri, *I. Ulusal Kromatografi Sempozyumu*, Kırıkkale, 1:102-111.
32. Çetin, V., 2006. Amberlit XAD-1180 Şelat Yapıcı Reçine/Tiyosalisilik Asit ile Katı faz Ekstraksiyonundan Sonra Alevli AAS Kullanılarak Eser Metallerin Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
33. Turan Ş., 2013. Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
34. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
35. Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Adsorbsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
36. Murat, İ., 2011. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
37. Kartal, S., Tokaloğlu, S., Özkan , B., 2006. Speciation of Cr(III)/Cr(VI) in tannery waste waters by using ion-exchange resins. **Bullet of the Korean Chemical Society**, 27: 694-698.

38. Özdemir, N., 1999. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
39. H.M. Grimshaw, S.E.Allen, J.A.Parkinson, 1989. Nutrient Elements. In: Allen, S.E. (Ed.), Chemical Analysis of Ecological Materials, Second Ed. Blackwell Scientific Publications, London, pp. 81-159.
40. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. Analitik Kimya Temelleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
41. Tokaloğlu, S., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
42. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, 2001. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
43. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
44. Yılmaz, E., Soylak, M., (2014). Supramolecular Solvent Microextraction of Gold Prior to Its Determination by Microsample Injection System Coupled With Flame Atomic Absorption Spectrometry, **RSC Advances**, **4**:47396-47401.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Elif SAYIN KOÇ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 1 Haziran1987, Taşova

Medeni Durumu: Evli

Tel: 0507809 85 65

email: esayin05@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2016
Lisans	İnönü Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2011
Lise	Taşova Süper Lisesi, Taşova	2004

İŞ DENEYİMİ

YIL	YER	GÖREV
2012/2014	Ekmekçioğulları Metal ve Kimya Sanayi, Çorum	AR-GE Uzmanı Kalite yönetim sorumlusu
2014/.....	Öğretmenevi Akşam ve Sanat Okulu , Taşova	Gıdadan Sorumlu Yönetici

YABANCI DİL

İngilizce