T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNDE ESER METAL AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Hazırlayan
Aslıhan TEMELTAŞ

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2015
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNDE ESER METAL AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Aslıhan TEMELTAŞ

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi Tarafından FYL-2015-5566 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Aralık 2015
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.

Aslıhan TEMELTAŞ

YÖNERGEYE UYGUNLUK

"Aktif Karbon Kumaşı Üzerinde Eser Metal Ayrılması-Zenginleştirilmesi" adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Aslıhan TEMELTAŞ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında Aslıhan Temeltaş tarafından hazırlanan **"Aktif Karbon Kumaşı Üzerinde Eser Metal Ayrılması-Zenginleştirilmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

15./12/2015

JÜRİ **İmza**

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK
(Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi, Kayseri)

Üye : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN
(Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi, Kayseri)

Üye : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
(Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya)

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun ..29/12/2015...tarih ve 2015/53-12 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

29/12/2015

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

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. Mustafa SOYLAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Arş. Gör. Erkan YILMAZ' a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında destekleriyle her zaman yanımda olan doktora öğrencisi Zeliha ERBAŞ' a, yüksek lisans öğrencileri Dilek KAMAŞ, Demet ACAR ve Haldun Hilmi GÖRÜCÜ 'ye sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, "Aktif Karbon Kumaşı Üzerinde Eser Metal Ayrılması-Zenginleştirilmesi" başlık ve FYL-2015-5566 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aslıhan TEMELTAŞ

Kayseri, Aralık 2015

AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNDE ESER METAL AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Aslıhan TEMELTAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2015
Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada doğal örnek ortamında eser düzeyde bulunan Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 2,9-Dimethil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin kompleksleri halinde aktif karbon kumaşı üzerinde zenginleştirildikten sonra sonra alevli AAS ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Yöntem optimizasyonu model çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi için pH, elüent türü ve hacmi, örnek çözeltisi ve elüent çözeltisi akış hızları, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler taranmış ve optimize edilmiştir. Analit iyonlarının kantitatif geri kazanılması için bazı optimum değerler sırası ile şu şekildedir; Adsorban miktarı: 0.4 g, örnek çözelti pH' ı: 6.0, Elüent türü ve hacmi: 10 mL 3M HNO_3.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve ekleme-geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Geliştirilen yöntem su ve gıda örneklerinde bulunan analitlerin kantitatif olarak zenginleştirilmesine ve tayinine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atomik absorpsiyon spektometresi, Aktif karbon kumaşı, 2,9-Dimethil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin, Katı faz Ekstraksiyonu.

SEPARATION-PRECONCENTRATION OF TRACE METAL ON ACTIVATED CARBON CLOTH

Aslıhan TEMELTAŞ

Erciyes University, Institute of Science Sciences
Master Thesis, December 2015
Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In study, Pb(II) and Cd(II) ions were determined with flame AAS after the adsorption as 2,9 Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenonthroline omplexes on activated carbon cloth. Method optimization was carried out in model solutions. To determine the optimum conditions pH, type and volume, of eluent, sample solution and flow rate of eluent, sample solution and matrix effect and other important analytical parameters are scanned and optimized. For quantitative recovery of the analyte ions, same optimum values are respectively as follows; adsorbent amount. 0.4 g, solution pH : 6.0, type and volume of eluent:10 mL 3M HNO_3.

To test the accuracy of the method, certified reference material analysis and add-recovery methods were used. The developed method was applied for the enrichment quantitative determination and assignment of the analytes in the natural samples.

Keywords: Atomic absorption spectrometer, Activated Carbon Cloth, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Solid Phase Extraction.

İÇİNDEKİLER

AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNDE ESER METAL AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
KABUL VE ONAY iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
KISALTMA VE SİMGELER x
TABLOLAR LİSTESİ xi
ŞEKİLLER LİSTESİ xii
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği 4
1.2. Ayırma-Zenginleştirme Metotları 5
1.2.1. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu 5
1.2.2. Birlikte Çöktürme 6
1.2.3. Elekrolitik Biriktirme 6
1.2.4. Uçurma 7
1.2.5. İyon Değiştirme 7
1.2.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu 7
1.2.7. Flotasyon 8
1.3. Katı Faz Ekstraksiyonu 8
1.3.1. Katı Faz Ekstraksiyonu Teknikleri 9

1.3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Avantajları 10

1.4. Aktif Karbon Kumaşı 11

1.4.1. Aktif Karbon Kumaşının Ayırma-Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanımı 12

1.5. Analit Elementleri 13

1.5.1. Kurşun 13

1.5.2. Kadmiyum 14

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi 15

2.1.1. Işın Kaynağı 16

2.1.2. Atomlaştırıcı 16

2.1.3. Monokromatör 17

2.1.4. Dedektör 18

3. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereç 19

3.1.1. Kullanılan Aletler 19

3.1.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler 20

3.2. Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi 23

3.3. Gerçek Örnek Analizleri 25

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. pH Etkisi 26

4.2. Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi 27

4.3. Ligand Miktarı Etkisi 28

4.4. Örnek Akış Hızının Etkisi 28

4.6. Matriks İyonlarının Etkisi 30

4.7. Yöntemin Analitik Performansı 30

4.8. Ekleme-Geri Kazanma Çalışmaları 31

4.9. Standart Referans Madde Analizi 31

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR 38

ÖZGEÇMİŞ 47

KISALTMA VE SİMGELER

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

AK : Aktif Karbon

AKK : Aktif Karbon Kumaşı

GS : Gözlenebilme Sınırı

GSA : Gözlenebilme Sınırının Altında

TS : Tayin Sınırı

TSA : Tayin Sınırının Altında

ZF : Zenginleştirme Faktörü

OKL : Oyuk Katot Lambası

EDL : Elekrotsuz Boşalım Lambası

N : Tekrar Sayısı

ppb : Milyarda bir

ppm : Milyonda bir

SRM : Standart Referans Madde

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan alevler 17

Tablo 3.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler 19

Tablo 3.2. AAS' de Kullanılan Standartlar 23

Tablo 4.1. Geri Kazanma Değerlerine Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi 27

Tablo 4.2. Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks İyonlarının Etkisi 30

Tablo 4.3. Yönteme Ait Analitik Performans Değerleri. 31

Tablo 4.4. Gerçek Örneklerde Analit İyonlarının Geri Kazanma Çalışması 32

Tablo 4.5. Standart Referans Madde Analiz Sonuçları. 32

Tablo 4.6. Bazı Gıda ve Su Örneklerinde Analit İçerikleri 33

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Şeması. 15
Şekil 3.1. Aktif Karbon Kumaşı 20
Şekil 3.2. Aktif Karbon Kumaşı SEM Görüntüsü 21
Şekil 3.3. 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin'in molekül yapısı. 21
Şekil 3.4. Deney Akış Şeması 24
Şekil 4.1. Geri kazanma değerleri üzerine pH etkisi 26
Şekil 4.2. Geri Kazanma Değerlerine Ligand Miktarının Etkisi 28
Şekil 4.3. Geri Kazanma Değerlerine Örnek Akış Hızının Etkisi. 29
Şekil 4.4. Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi 29

GİRİŞ

Ülkemizde hızla artan kent nüfusu ve kent merkezlerinde yoğunlaşan ekonomik aktiviteler, önlenemez seviyelerde su, hava, toprak ve bitki kirliliğine neden olmaktadır. Hızlı kentleşme, modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler, canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmaktadır [1-3]. Ülkemizde evsel ve endüstriyel atık sular çoğunlukla hiçbir arıtma yapılmaksızın tarımsal alanlarda sulama suyu olarak kullanılmaktadır. Kirli su kaynakları ile yapılan tarımsal sulamalar nedeniyle toprak verimliliği ve bitki kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Canlı bünyesine alınan toksik metallerin büyük kısmının besinlerden alındığı dikkate alınırsa, tükettiğimiz bitkilerin metal içeriklerinin tespiti koruyucu sağlık açısından önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıklar sadece su ortamlarına değil, yakın ve uzak çevreyle birlikte, ekosisteme zarar veren kirleticilerdir. Bu atıkların çevresel etkileri yüzyıllarca devam edebilecek ağır metal kirlenmelerine neden olmaktadır. Yapılan araştırmalar, evsel ve sanayi atık sularına maruz kalmış topraklarda yetişen birçok bitkide ağır metal seviyeleri izin verilebilen değerlerin üzerinde olduğunu göstermektedir. Ülkemizde su, hava ve toprak kirliliğine neden olan hızlı kentleşme ve şehir merkezlerinde yoğun olan ekonomik ve sosyal aktiviteler önlenemez seviyelerdedir. Eser elementlerin modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılmasıyla da çevre kirliliklerine neden olmaktadır. Eser elementlerin neden olduğu hava, su, toprak kirliliği doğrudan ya da besin zinciri yoluyla insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [4-7].

Eser elementlerin tolere edilebilir düzeyin üzerinde insan vücuduna çeşitli yollarla alınması sonucu insan sağlığı üzerinde toksik etkilere neden olabilmektedir. Eser elementler insanlar için böbrek fonksiyonlarının bozulmasına, karaciğerleri ve özellikle beyin fonksiyonları üzerinde olumsuz etki oluşturmaktadır. Eser elementlerin canlılar ve çevreye yapmış oldukları etkiler çevreye salınan veya canlıların bünyesine aldıkları miktarlara bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu miktarlara bağlı olarak metaller

belirli düzeye kadar faydalı olurken, bu düzeyin üzerinde zehir etkisi yapabilmektedir. İnsan sağlığı için gerekli olan metallerin çok düşük düzeylerde vücuda alınmasıyla bu metallerin eksikliğinden kaynaklanan hastalıklara neden olmaktadır. Örneğin bakır elementinin insan vücuduna günlük alınması gereken miktarın altında alınmasıyla anemi görülürken, vücutta fazla bulunmasıyla Wilson hastalığı görülmektedir. Eser elementlerin çevreye yaptığı etkiler araştırılırken hava, su, toprak örnekleri; insan vücudu üzerine olan etkileri araştırılırken saç, idrar, kan örnekleri alınarak uygun yöntemlerle analiz edilir. mg/L veya µg/L düzeyindeki derişimler eser element olarak tanımlanır. Eser element tayini ise, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini olarak tanımlanır. Eser elementler çok düşük derişimler de olduğu için aletli analiz teknikleri ile analiz edilirler. Eser elementlerin tayinleri sırasında eser elementlerin bulundukları ortamın bileşenlerinden kaynaklanan bozucu etkiler görülebilir. Bunlar metaller, su ve sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik veya serum gibi biyolojik materyaller olabilir [8-11].

Eser element analizlerinde alevli AAS, grafit fırınlı ve hidrür oluşturmalı AAS, ICP-MS, ICP-OES ve UV-VIS spektrometresi gibi cihazlar kullanılır. Bu cihazlarda doğrudan yapılan tayinlerde elementlere veya yönteme bağlı olarak farklı problemler ortaya çıkabilir. Bu problemleri en aza indirmek için tayinden önce bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmelidir. Eser elementin ortamdan ayrılması ve deriştirilmesi daha iyi ve güvenilir sonuçlar almamızda fayda sağlarken aynı zamanda örnek ortamının da aletli analiz tekniklerine uygun hale gelmesine katkı sağlar. Analiz öncesi katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme iyon değiştirme, membran filtrasyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu vb. zenginleştirme yöntemleri uygulanabilir [12-15].

Bu çalışmada doğal örnek ortamında eser düzeyde bulunan Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının, 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin kompleksleri halinde aktif karbon kumaşı üzerinde adsorbe edilerek zenginleştirildikten sonra alevli AAS ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Yöntem gerçek örneklere uygulanmadan önce optimum şartlar belirlenmiştir. Yöntem optimizasyonu model çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi için örnek çözelti pH' ı, elüent türü ve hacmi, örnek çözelti akış hızı, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler taranmış ve optimize edilmiştir.

Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve ekleme-geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Yöntem su ve gıda örneklerinde analitlerin kantitatif olarak zenginleştirilmesine ve tayinine uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

Eser elementlerin derişim aralığı genel olarak % 10^{-2} -10^{-6} olarak ifade edilir. % 10^{-6}, dan daha düşük derişimler de olanlar ise ultra eser olarak tanımlanır. Eser element tayinlerinde matriks denilen ortam bozucu etki yapabilmektedir. Matriks ortamı nedeniyle yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç elde edilemezken bazı durumlarda tayin yapmak bile imkansızdır. Eser element miktarının belli bir düzeyin altında olması halinde alınan sinyal zemin sinyalinin altında kalır [16-20]. Eser element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır [16-20].

1. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması

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

3. Eser element derişiminin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması

4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması [16-20].

1.1. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Eser element analizlerinde eser element miktarının gözlenebilme sınırının üzerinde bir değerde olması gerekir. Aksi durumda anlamlı sinyaller elde edilemez. Bir örnek içerisinde bulunan eser analit/analitlerin derişimi kullanılan cihazın gözlenebilme sınırının altında ise ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılarak bu derişim kullanılan cihazın gözlenebilme sınırının üstüne getirilebilir. Yani analiz edilen analit/analitler için anlamlı sinyaller elde edilebilir. Ayırma işlemi; analitin matriks

ortamında uzaklaştırılması ile zenginleştirilmesi ise analitin daha küçük hacime alınmasıyla ile gerçekleştirilir.

Ayırma-zenginleştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır;

1. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır.

2. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler de giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.

3. Büyük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden, örneğin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir.

4. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matriks içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar.

5. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme işlemleri ile uygulanan yöntemin seçiminde şu bilgiler değerlendirilmelidir [21, 22].

1- İstenilen eser element sayısı

2- Eser elementin türü

3- Ayırmayı izleyen tayin yöntemi

4- Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü

5- Laboratuvar imkanları ve maliyet

6- Analiz edilecek örnek sayısı

7- Örneğin büyüklüğü (Hacim ve kütle bakımından)

8- Ayırma için istenilen süre

1.2. Ayırma-Zenginleştirme Metotları

1.2.1. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

Kimyasal bir bileşiğin, birbiri ile karışmayan iki sıvıdan birinin içerisinden diğerine geçmesini esas alan en eski yöntemlerden biridir. Bu iki sıvıdan biri genellikle su diğeri ise organik bir çözücüdür. Ekstraksiyon yönteminde sulu fazdaki eser elementler şelatları veya iyon kompleksleri şeklinde organik faza alınır. Bunun yanı sıra eser

elementler sulu fazda bırakılıp ana bileşen ortamdan uzaklaştırılabilir. Bunlardan ilki daha çok tercih edilir. Ekstraksiyon işleminde pH, sıcaklık, çözücü ve ligand türü gibi değişkenler seçimliliği sağlar.

1.2.2. Birlikte Çöktürme

Bu yöntem analit iyonlarının çökelek oluşturamayacağı şartlarda bir başka çökelek üzerinde toplanarak ayrılması esasına dayanır. Böylelikle analit iyonları matriks ortamından kurtarılmış olur. Ayrıca küçük hacimde çözücüde çözülerek zenginleştirme sağlanır. Birlikte çöktürme yöntemi karışık kristal oluşumu, adsorpsiyon ve hapsetme ile açıklanır. Birlikte çöktürme işlemi çok saf çökelekler elde etmek istenildiğinde uygun olmayabilir. Fakat ayırma ve zenginleştirme işlemi için yeterli olabilmektedir.

Birlikte çöktürme işleminin bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

1. Çöktürme işlemi yavaş ve uğraştırıcıdır.

2. Yüksek saflıkta reaktifler dahi olsa ortama büyük miktarlarda reaktif eklendiğinden kirlenme önemli sorun haline gelir.

3. İşlem basamakları fazla olduğundan her basamakta kirlenme ve madde kaybı önemli bir sorundur.

4. Çökeleğin çözünmemesi durumunda analiz edilecek çözeltide katı bulunacaktır. Bu da zemin absorpsiyonu ve kimyasal girişime neden olabilir.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı bu tür girişimleri önlemek için birlikte çöktürme işleminin ardından ekstraksiyon veya iyon değiştirme işlemi uygulanır [23] .

1.2.3. Elekrolitik Biriktirme

Elektroanalitik kimyada temel olarak potansiyel kontrollü elektrolize dayanan birçok teknik kullanılmaktadır. Bu tekniklerle çok düşük derişimlerde ki çözeltilerden iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Zenginleştirilmek istenen element çözeltisine bir elektrot daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır [24] .

Elementlerinde elektrot üzerinde toplanmasında örneğin bileşimi, elektrotun cinsi, elektroliz hücresinin cinsi etki eder. Toplanan elementler elektrot üzerinden ya fiziksel ve kimyasal olarak asit yardımıyla alınır ya da anodik sıyırma denilen uygun elektrolit çözeltisine daldırılarak alınır.

1.2.4. Uçurma

Uçucu veya uçucu hale getirilebilen elementler için kullanılabilen bir yöntemdir. Yöntemin uygulanabilmesi için matriks ve element arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekmektedir. Yöntem matriksin elementten uçurulması veya elementin matriksten uçurulmasıyla gerçekleştirilir. Hangi türün uçurulacağı uçuculuğu daha fazla olan türe göre belirlenir. AAS' de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanan bir tekniktir [25, 26]. İnorganik eser analizlerinde metallerin uçurma ile zenginleştirme teknikleri çok yaygın olarak kullanılmamaktadır.

1.2.5. İyon Değiştirme

Bu yöntem, çözelti içinde bulunan iyonlar ile katı maddedeki aynı cinsten yüklü diğer iyonlar iyonlarla yer değiştirmesi prensibine dayanır. Bu şekilde katı yüzeyinde tutulan elementler küçük hacime alınarak zenginleştirme sağlanmış olur. İyon değiştirici seçilirken, fonksiyonel grupların seçimliliği, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, değiştirme hızı, uygun elüent bulunabilmesine dikkat edilmelidir.

Katyon değiştiriciler fonksiyonel grup olarak sülfonat ($-SO_3^-$), karboksilat ($-COO^-$), fenolat (-O-), osfonat ($-PO_3^-$) gibi grupları içermektedir. Anyon değiştirici reçineler fonksiyonel grup olarak primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner aminleri içerirler. Kuvvetli baz tipi reçineler sık kullanılırlar. Bu reçinelere örnek olarak fonksiyonel grup olarak $-N(CH_3)_3$grubu örnek verilebilir [27] .

1.2.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bu yöntemle zenginleştirme, yüzey aktif madde ile ortamdan ayrılmak istenilen tür ile hidrofobik ve hidrofilik uç özellikleriyle miseller oluşturur. Miseller küresel yapıdadırlar. Miseller ortamda tek fazlı olarak görünürler fakat ısıtmayla iki faz görümünü alır. Yüzey aktif madde bakımından zengin faz ve sulu faz olmak üzere

ayrılan bu iki faz kritik sıcaklığın altındaki değerlerde tek faz görünümünü alır. İki fazın gözlendiği sıcaklıkta bu iki faz ayrılır [28].

1.2.7. Flotasyon

Cevher zenginleştirme işlemlerinde sıkça kullanılan flotasyon yönteminde, sulu çözeltide bulunan ayrılmak istenen iyonların gaz kabarcıkları yardımıyla ortamdan uzaklaştırılması esas alınır. Bu yöntemde sulu çözeltideki iyonlardan tayin edilecek iyonların yüküne zıt yüklü yüzey aktif maddelerle etkileştirip bileşiği oluşturulur ve gaz kabarcıklarının yüzeyinde yüzdürülür. Ortak flotasyon özellikleri olan ve birbirine benzer minerallerin aynı zamanda flote olarak bir arada konsantre halinde toplanmasına "kollektif flotasyon" benzer flotasyon özellikleri olan minerallerin birbirinden ayrılması için yapılan flotasyona ise "selektif flotasyon" denir [29] .

1.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ektraksiyonu analitin uygun bir formda katı faz yüzeyinde adsorpsiyonunu ve uygun bir elüsyon çözeltisi ile katı fazdan alınmasını esas alan bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu basitlik, büyük zenginleştirme faktörü, son hacmin çok küçük olması, örnek hacminin büyük olabilmesi gibi nedenlerden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadır [30-33].

Katı faz ekstraksiyonunda katı fazdaki adsorpsiyon olayı fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonda katı faz yüzeyine tutunma işlemi Van der Walls etkileşimi, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimi gibi zayıf etkileşimler etkilidir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ve desorpsiyon kolay ve hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise katı faz ile adsorplanan moleküller kovalent ve iyonik bağ oluşumu vardır. Kimyasal adsorpsiyonda daha kuvvetli bağlar oluştuğundan adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı yavaştır [34, 35].

Katı faz ekstraksiyonunda katı faz olarak doğal ve sentetik reçineler kullanılabilir. Zeolitler, aktif karbon, sentetik polimerler, killer, silikajeller, aktif kömürler katı faz olarak kullanılır. Polar çözücüde çözünmüş apolar bileşik apolar katı yüzeyine tutunursa ters faz ekstraksiyonu, apolar bileşik polar çözücüde çözülüp polar katı yüzeyine tutunursa normal faz ekstraksiyonu adını alır.

Adsorplanan madde miktarı katı maddenin özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Adsorplanan maddenin elektriksel yükü, iyon çapı, polaritesine gibi özelliklerde adsorplamayı doğrudan etkiler. Adsorplama da örnek çözelti pH' ı, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi değişkenlerde adsorplamayı etkileyen önemli parametrelerdir [36-40].

Katı faz eksrtaksiyonunda; adsorban seçilirken dikkat edilmesi gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır;

1. Yüksek tutunma kapasitesine sahip olması

2. Rejenere edilebilir olması

3. Mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olması

4. Geniş pH aralığında çok sayıda analite seçimli olması

5. Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması

6. Kinetik açıdan hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizma oluşumu sağlaması [41-43] .

1.3.1. Katı Faz Ekstraksiyonu Teknikleri

Çalkalama Tekniği: Bu teknikte analitin bulunduğu çözeltiye adsorban konularak mekanik veya ultrasonik olarak belirli bir süre çalkalanır. Denge kurulduğunda katı faz çözeltiden ayrılır. Katı faz üzerinde tutunan analit doğrudan veya desorbe edilerek tayin edilir [44].

Kolon Tekniği: Kolon tekniğinde adsorban madde genelde mini kolonlara doldurulur ve örnek çözeltisi bu kolandan geçirilerek analitin adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Kolondan örnek geçirilmeden önce örneğe uygun şelatlaştırıcı eklenmesi, örnek çözelti pH' ı ve sıcaklığının ayarlanması gibi ön işlemler uygulanması gerekir. Uygun ortamda kolondan geçirilen örnekte bulunabilecek matriks bileşenleri kolondan uzaklaştırılırken analit iyonları adsorban üzerinde tutunmuş olur. Analit iyonları da uygun çözücü ile küçük hacme alınarak zenginleştirme sağlanmış olur. Elüat içerisindeki analit derişimi uygun bir yöntem ile analiz edilir [45].

1.3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Avantajları

Katı faz ekstraksiyonunun diğer yöntemlere göre avantajlarının olması bu yöntemin tercih edilmesinde etkilidir [45-48].

1. Örneği hazırlamanın süresinin kısa olması,

2. İşlemlerin hızlı olması,

3. Katı yüzeyinde tutunan analitin daha küçük hacme alınabilmesiyle zenginleştirme faktörünün büyük olması,

4. Kullanılan reaktifler tekrar tekrar kullanılabildiğinden maliyetinin düşük olması,

5. Çözücü az kullanıldığından çevreyi kirletme oranının düşük olması,

6. Katı faz ekstraksiyonu diğer tekniklerle kombine edilebilmesi olarak sıralanabilir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonunda elde edilen değerler verilirken deneyin analitik performansını, güvenilirliğini ve doğruluğunu belirleyecek şekilde verilmelidir. Değerler bu şekilde verilirken kullanılan kavramlar;

Doğruluk: Elde edilen sonuçların gerçek veya gerçek kabul edilen değere olan yakınlığıdır. Güvenilirliğin bir ölçüsüdür.

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığıdır. Kesinliğin belirlenmesinde sapma, standart sapma, aralık ve ortalamadan bağıl sapma yöntemleri kullanılır.

Duyarlılık: Derişime karşı sinyaldeki değişimi yani eğimdir. ($\Delta I/\Delta C$)

Gözlenebilme sınırı: Genel olarak % 95 ihtimalle belirlenebilen element miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. “GS” ile gösterilir.

% 99.7 güvenle gözlenebilme sınırı (X) ,

$X = X_{kör} + 3S_{kör}$

$X_{kör}$: kör deneme yapılan çözeltini absorbansı

$S_{kör}$: Kör çözelti ölçümlerinin standart sapması

Tayin sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır TS değeri gözlenebilme sınırının bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir.

Geri kazanma: Bileşimi bilinen bir maddenin deneyler sonucu elde edilen değerinin başlangıç değerine oranıdır.

$$\% \text{ Geri Kazanma} = \frac{\text{Tayin ile elde edilen}}{\text{Teorik olarak elde edilen derişim}}$$

eşitliği ile verilir.

1.4. Aktif Karbon Kumaşı

Ticari aktif karbon kumaşları rayon lifi, poliakrilonitril lifi ve fenolik lif gibi karbon içeren materyallerden hazırlanmaktadır. Daha çok mikro-gözenek yapısına sahip olan aktif karbon kumaşı esas olarak karbon elementi içermektedir. Bunun yanında az miktarda hidrojen ve oksijen elementi de bulundurmaktadır.

Granül ve toz aktif karbon ile aktif karbon kumaşı karşılaştırıldığında, aktif karbon kumaşı yüksek adsorplama kapasitesi, daha büyük yüzey alanı, gözenek boyutunun büyük olması, yüksek elektriksel iletkenlik, daha iyi gözenek büyüklüğü dağılımına sahip olma ve karbon nanotüplere göre daha kullanışlı ve maliyeti daha az olması gibi birçok avantaja sahiptir [49-51].

Aktif karbon kumaşı günlük hayatta organik kimyasalları adsorplama kapasitesinden dolayı çeşitli maskelerde, askeri kıyafetlerde, hava ve su arıtma cihazlarında kullanılmaktadır.

Şekil 1.1. Aktif Karbon Kumaşı Kullanım Alanları [52-53]

1.4.1. Aktif Karbon Kumaşının Ayırma-Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanımı

Litaratür çalışmaları incelendiğinde aktif karbon kumaşının yukarıda izah edilen eşsiz özelliklerinden dolayı birçok çalışmada farklı amaçlar için kullanıldığı gözlenmektedir. Bu çalışmaların bazıları şu şekildedir;

Shah ve arkadaşları (2013), alevli atomik spektroskopisi ile analizi öncesi sulu çözeltide bulunan Pb(II) iyonlarının ön deriştirilmesinde aktif karbon kumaşı kullanmışlardır [54].

Alothman ve arkadaşları (2015), çevresel örneklerdeki metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesinde 1-(2-piridazol)-2-naftol ile doyurulmuş aktif karbon kumaşı kullanmışlardır [50].

Ozkantar ve arkadaşları (2015), toprak ve su örneklerindeki Ir(IV) iyonunun spektrofotometrik tayini öncesinde katı faz ekstraksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için aktif karbon kumaşı adsorban olarak kullanmışlardır [55].

Joodaki ve arkadaşları (2015), yaptıkları katı faz ekstraksiyon çalışmalarında; bakır iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak üzerine nano boyutta ZnO doldurulmuş aktif karbon kumaşı kullanmışlardır [56].

Panhwar ve arkadaşları (2015), böbrek hastalarının kanında ve içme suyu örneklerinde bulunan kadmiyum’ un zenginleştirilmesi için aktif karbon kumaşı doldurulmuş mikro boyutta katı faz ekstraksiyonu sistemini kullanmışlardır [57].

Arcibar-Orozco ve arkadaşları (2015), Pb(II)-Cd(II), Pb(II)-fenol ve Cd(II)-fenol türlerinin adsorpsiyonunda aktif karbon kumaşını adsorban olarak kullanmışlardır [58].

Arain ve arkadaşları (2014), hepatit B hastalarının kanında bulunan bakır' ın katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesinde iyonik sıvı modifiye edilmiş aktif karbon kumaşını adsorban olarak kullanmışlardır [59].

Ayrancı ve Conway (2001) anorganik kükürt içeren anyonların karbon kumaşı üzerine adsorpsiyonunu ve elektrosorpsiyonunu incelemiştir [60].

Conway ve arkadaşları (2003) atık sulardan fenol, anilin ve kolin hidroksit gibi zehirli bileşiklerin ve aromatik heterosiklik bileşiklerin uzaklaştırılmasında karbon kumaşını kullanmışlardır [61].

1.5. Analit Elementleri

Bu çalışmada zenginleştirilen kurşun ve kadmiyumun bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

1.5.1. Kurşun

Kurşun; boya sanayinde, akülerde, pillerde, elektrik kabloları gibi birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılan ve hava, su, toprak ve besin yoluyla çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olan metallerdendir. Daha önceki yıllarda kurşunlu benzin kullanımıyla çevreye yayılan tetra etil kurşun bileşikleri önemli kurşun kaynağı iken günümüzde kurşunsuz benzinin kullanılmaya başlanmasıyla benzin kaynaklı kurşunun çevreye salınımı önlenmiştir [62-64].

Kurşun çevreye çeşitli yollarla salınır. Kurşunun insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yapabilmesi için belirli düzeyin üzerinde birikmesi gerekmektedir. Bu düzey yaş, cinsiyet ve fizyolojik özelliklere göre farlılık gösterebilmektedir. Kurşun vücuda kan, besin ve inhalosyon yoluyla alınabilir. Vücutta biriken kurşun beyin, karaciğer, böbrek gibi organlara zarar verir. Kurşunun fazla alımıyla dikkatsizlik, kansızlık gibi etkileri saptanırken, kurşunun akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. [3] Kurşun kemiklerdeki kalsiyum iyonuyla benzer büyüklükte olduğundan kalsiyum iyonlarıyla

yer değiştirerek kemik yapısına yerleşebilir. Kemiğe yerleşen kurşun kalsiyum eksikliğine yol açarak kemik erimesine neden olur. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıl kadardır. Son zamanlarda kurşunun eser düzeyde beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu da rapor edilmiştir [62-64].

1.5.2. Kadmiyum

Kadmiyum cam, tekstil, boya sanayinde, kaynak ve lehim olarak, çeşitli alaşımların oluşturulmasında kullanılır. Bu endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan kadmiyumun önemli bir kısmı çevreye salınır. Çevreye salınan kadmiyum hava yoluyla, toprak ve suya karışarak besin ve su yoluyla insan vücuduna alınır. Özellikle sanayi bölgesine yakın yerlerde yaşayan insanlarda vücuda alınan kadmiyum düzeyi daha fazladır. Gıda ve su yoluyla alınan kadmiyum için başka bir kaynak sigara içimidir. Sigara içen insanlarda kadmiyum maruziyeti daha fazladır. Cd kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [65-67] .

Bu düzeyin üzerinde kadmiyuma maruz kalındığında merkezi sinir sistemi, böbrekler ve bağışıklık sistemini olumsuz etkiler. Bunların yanı sıra kusma, karın ağrısı, üreme bozukluklarına ve kemiklerin kırılmasına neden olur. Kadmiyumun neden olduğu kronik rahatsızlık itai-itai denilen Japonya ‘da görülen bir rahatsızlıktır. Bu rahatsızlık kadmiyum ile kontamine olmuş nehir suyuyla sulanmış pirinçten yiyen kişilerde görülmüştür. 35 yılda 100 e yakın kişinin bu hastalıktan öldüğü belirtilmiştir. Bu nehirde yaşayan balıklarda da ölümler görülmüştür [68].

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

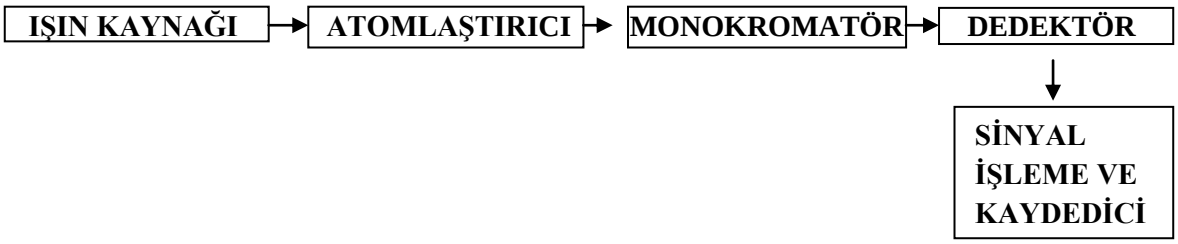
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomlarının elektromanyetik ışının absorplanması temeline dayanır. AAS yüksek derişimde ve eser düzeyde bulunan metal elementleri için yaygın olarak kullanılır. Temel halde bulunan atomlar ışını absorplayarak uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Absorplanan ışının miktarı temel haldeki atom sayısına bağlıdır. Dengedeki bir sistemde uyarılmış atom sayısının temel seviyedeki atom sayısına oranı Boltzman eşitliği ile verilir. Bu eşitlik;

$N_1/N_0 = A^{(-\Delta E / kT)}$

N_1 uyarılmış seviyedeki atom sayısı, N_2 temel seviyedeki atom sayısı olmak üzere; E: uyarma enerjisi, k: boltzman sabiti, T: mutlak sıcaklık, A: belirli bir sistem için uyarılma durumuna ilişkin her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayılarının oranı (P_1/P_0) olarak ifade edilen bir sabittir. Eşitliğe göre oran sıcaklığın artmasıyla artar ve N_1/N_2 oranının düşük olması istenir.

Atomik absorpsiyonun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiuon spektrometresi denir. Şekil 1.1 ‘de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur [69, 70].



Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Şeması.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin, I_0, ortamdan çıkan ışıma şiddetine, I, oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A, ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır ve $A = \varepsilon x\ b\ x\ C$ olarak bilinir [70,71].

AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışın kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür [70,71].

2.1.1. Işın Kaynağı

Her atom kendine özgü farklı ve çok dar dalga boylarında absorpsiyon yapar. Atomik absorpsiyon spektrometresinde bu nedenle dar hatlı ışın kaynakları kullanılır. Böylelikle maksimum duyarlılıkla ışın absorpsiyonu ölçülebilir. Dar hatlı ışın kaynakları yüksek duyarlılığın yanında spektral girişimin daha az olmasını sağlar. AAS ‘ de oyuk katot lambaları (HCL) ve elektrodsuz boşalım lambaları (EDL) yaygın olarak kullanılır.

Oyuk katod lambası en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Oyuk katot lambası silindir şeklinde analizi yapılacak elementinin uygun alaşımından veya saf metalinden yapılmış katod ve metal anot içeren cam lambadır. Anot genellikle titan, tungsten veya nikelden yapılır. Lambanın içi düşük basınçta argon veya neon gazıyla doldurulmuştur.

Anot ile katot arasına yaklaşık 300 V ‘luk bir elektriksel potansiyel uygulandığında iyonlar ve elektronlar elektrodlara doğru yol alırken, pozitif yüklü iyonlar katoda doğru hareket ederler ve potansiyel fark yeterli ise katottaki metal atomlarını yüzeyden koparırlar ve gaz haline geçirirler. Gaz haline geçmiş atomlar uyarılmış haldedirler ve temel hale geçerken kendilerine özgü ışın yayarlar. Yüksek potansiyel uygulandığında şiddetli ışımaya neden olurken Doppler genişlemesi problemi oluşur. Oyuk katod lambasının en önemli dezavantajı her element için farklı lamba kullanılmasıdır. Bu zaman ve pratiklik açısından istenilmeyen özelliktir [70,71].

2.1.2. Atomlaştırıcı

Atomik absorpsiyon spektrometresinin en önemli bileşini atomlaştırıcıdır. Uygulanan metodun doğruluğu, kesinliği, duyarlılığı atomlaştırıcıya bağlıdır. Analizi yapılacak

elementin temel haldeki atom buharı haline getirilmesi işlemi atomlaştırıcı da gerçekleşir. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki ana başlıkta toplanır.

Alevli Atomlaştırıcılar: Alevli atomlaştırıcılarda çözelti yanma bölgesine gönderilmeden önce sıvı halde gaz karışımı ile karıştırılır ve sis halinde yanma bölgesine gönderilir. Çözelti aleve püskürtüldüğünde buharlaşma çözeltinin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözeltideki moleküller atomlarına ayrışır.

Tablo 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan alevler [72].

Yanıcı gaz	**Yakıcı gaz**	**Sıcaklık (^{0}C)**
Gaz	Hava	1700-1900
Gaz	O_2	2700-2800
H_2	Hava	2000-2100
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	O_2	3050-3150
Asetilen	N_2O	2600-2800

Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/ Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/ Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır [72] . Atomlaşmanın gerçekleştiği alev düzeneğine yakıcı denir. Bunun için türbülent ve laminer yakıcılar kullanılır.

Alevsiz Atomlaştırıcılar: Elektrotermal atomlaştırıcı da denilen alevsiz atomlaştırıcılardan en çok tercih edileni grafit fırındır. Elektrotermal atomlaştırıcılar aleve göre üstünlüğe sahip olmasına karşın pahalı sistemlerdir. Çünkü elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmasında güç kaynağına ihtiyaç vardır. Ortamdan sürekli olarak geçirilen azot veya asal bir gaz grafitin yanmasını önler. Alevsiz atomlaştırıcılarda aleve göre daha az örneğe ihtiyaç vardır. Ayrıca örnek atomlaşma ortamında daha uzun süre kalır [72].

2.1.3. Monokromatör

Dalga boyu seçici de denilen monokromatörler ışın kaynağından yayılan emisyon hatlarını çalışılan elementin hattından ayırır. . AAS' de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır [72]. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga

boylarındaki ışının prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışın kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışının bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır [72] .

2.1.4. Dedektör

Dedektörler, ışın kaynağından gönderilen ışın sinyalini elektrik sinyaline çevirir. AAS'de kullanılacak bir dedektörün, ışına karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışına cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir [73]. AAS ' de bu amaca uygun olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde, monokromatörden gelen ışınlar katoda yüzeyinden elektron koparır ve sayıları artarak anota doğru ilerler. Anot yüzeyinde toplanan elektronlar elektrik sinyaline dönüştürülür.

Her element kendisi için spesifik olan dalga boyunda ışını absorplayarak farklı şiddette ve farklı dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşturur. Rezonans hattı, temel düzeyden uyarılmış düzeye geçişi ifade eder ki bu da analizlerde en şiddetli dalga boyu seçimiyle sağlanır. AAS ' de nicel analiz için standart ekleme metodu ve kalibrasyon grafiği kullanılır [74].

Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi: Doğrusallıktan sapmalar sık sık görülse de AAS'de nicel analiz Lambert – Beer yasasına dayanır. Kalibrasyon doğrusu elde edilirken derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri okunur ve derişime karşı grafiğe geçirilir. Örneğin absorbans değeri ölçüldükten sonra oluşturulan grafikten yararlanılarak çalışılan elementin derişimi bulunur.

Standart Ekleme Yöntemi: Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği ya da büyük ölçüde matriks içeren numunelerde standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntem uygulanırken numunenin belirli bir kısmı alınır ve saf suyla tamamlanır. Aynı miktarda en az iki numune çözeltisine artan miktarlarda standart çözeltisinden eklenir. Son hacimleri aynı olan çözeltilerin absorbans değerleri okunur ve kalibrasyon doğrusundan analit elementinin derişimi belirlenir. Kalibrasyon doğrusundan yararlanılırken, kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi alınarak derişime ulaşılır [74, 75].

3. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada gerçek örnek ortamında eser düzeyde bulunan kurşun ve kadmiyum' un matriks ortamından ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için katı faz ekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonuna dayanan bir ayırma, zenginleştirme ve tayin yöntemi geliştirilmiştir. Adsorban olarak aktif karbon kumaşı kullanılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorban üzerinde tutunmasını sağlamak için ligand olarak 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin kullanılmıştır. Aktif karbon kumaşı üzerinde tutunan analitlerin elüasyonu 10 mL 3M HNO_3 çözeltisi ile yapıldıktan sonra elüent içerisindeki analitlerin derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak ölçülmüştür.

3.1. Gereç

3.1.1. Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Çalışma boyunca analizler Perkin Elmer marka A 300 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak gerçekleştirilmiştir. Atomlaşma hava/asetilen alevinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz zemin düzeltmeleri için döteryum lamba içermektedir. Aletsel parametreler Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı	Alev gazları Akış Hızları (L/dk)	
				Hava	Asetilen
Pb	283.3	0.7	12	4	2
Cd	228.8	0.7	12	4	2

Analitik terazi: Tüm tartım işlemleri 0,1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 20–200 µL, 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam, plastik malzemelerin ve gerçek örneklerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

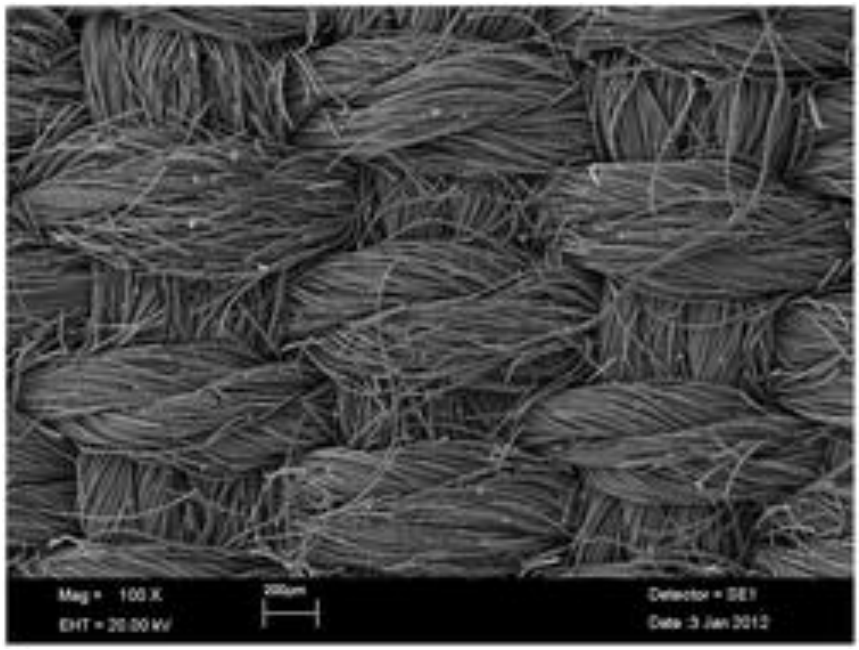
Kolon: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm olan mini bir cam kolon kullanılmıştır. Temizlenmiş kolon diski üzerine bir parça cam pamuğu konularak, üzerine 400 mg kolon dolgu maddesi olarak kullanılan aktif karbon kumaşı yerleştirilmiştir. Yerleştirilen kumaşın üzerine çalışmalar süresince taşmayı önlemek üzere tekrar cam pamuğu konulmuştur. Aktif karbon kumaşı zenginleştirme çalışmalarında kullanılmadan önce sırası ile 50 mL etanol, 50 mL 3M HNO_3 ve saf su ile yıkanmıştır.

3.1.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve ultra saf su kullanılmıştır.

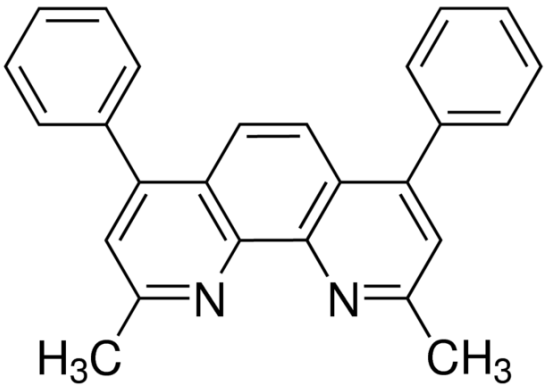
Aktif Karbon Kumaşı: Bu tez çalışmasında "Norm San. Ürün İmalat ve Dış Tic. Ltd. Şti." firmasından temin edilmiş, kalınlığı 0.4±0.1 mm, ağırlığı 110±15 g/m^2, BET yüzey alanı 1000 m^2/g olan aktif karbon kumaşı adsorban olarak kullanılmıştır.

Şekil 3.1. Aktif Karbon Kumaşı [52]



Şekil 3.2. Aktif Karbon Kumaşı SEM Görüntüsü

2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin: Çalışmalarda ligand olarak Acros Organic markalı 699152 numaralı, molekül ağırlığı 360.46 g/mol, erime noktası 277-285 ^{0}C olan, 0.1 %' lik 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin etanolde hazırlanarak kullanılmıştır. 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin 'in molekül yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin'in molekül yapısı.

Stok ve Ara Stok Çözelti: Kadmiyum ve kurşun tayini için kullanılan stok çözeltiler metallerin nitrat tuzlarından 1000 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Stok çözeltiler ultra saf su ile uygun derişimlerde hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır.

1 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65' lik derişik HNO_3'ten 6,9 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

3 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65' lik derişik HNO_3 'ten 20,7 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 8,3 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 16,6 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

3 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 24,9 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M CH_3COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan % 100' lük CH_3COOH çözeltisinden 5,7 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2 M CH_3COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan % 100' lük CH_3COOH çözeltisinden 11,4 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

3 M CH_3COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan % 100' lük asetik asit çözeltisinden 17,1 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 2 tamponu: Yoğunluğu 1,71 g/mL olan % 85' lik o-H_3PO_4'den 245 µL; $NaH_2PO_4.2H_2O$'dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 3 tamponu: 31,18 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ alınarak ultra saf suda çözülmüş ve hacmi ultra saf su ile 1 L' ye tamamlanmıştır.

pH 4 tamponu: 31,18 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ saf suda çözülüp hacmi saf su ile 1 L' ye tamamlanmıştır.

pH 5 tamponu: 29,63 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 0,81 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ saf suda çözülüp hacmi 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 5.5 tamponu: 19,3 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 6,97 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ saf suda çözülüp hacmi 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 6 tamponu: 21,09 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 7,61 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ saf suda çözülüp hacmi 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 7 tamponu: 1,244 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 1,067 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ saf suda çözülüp hacmi 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 8 tamponu: 1,07 g NH_4Cl alınarak saf suda çözülüp üzerine 78 mL 14,7 M NH_3 eklenmiştir. Son hacim 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 9 tamponu: 1,07 g NH_4Cl alınarak saf suda çözülüp üzerine 80 mL 14,7 M NH_3 eklenmiştir. Son hacim 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 10 tamponu: 1,07 g NH_4Cl alınarak saf suda çözülüp üzerine 800 mL 14,7 M NH_3 eklenmiştir. Son hacim 1 L' ye saf su ile tamamlanmıştır.

AAS' de kullanılan standartlar: Çalışmada kullanılan 6 tane standart çözelti Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının artan derişimlerine göre hazırlanmıştır. Tablo 3.1' de hazırlanan standart çözeltilerin derişim aralığı verilmiştir.

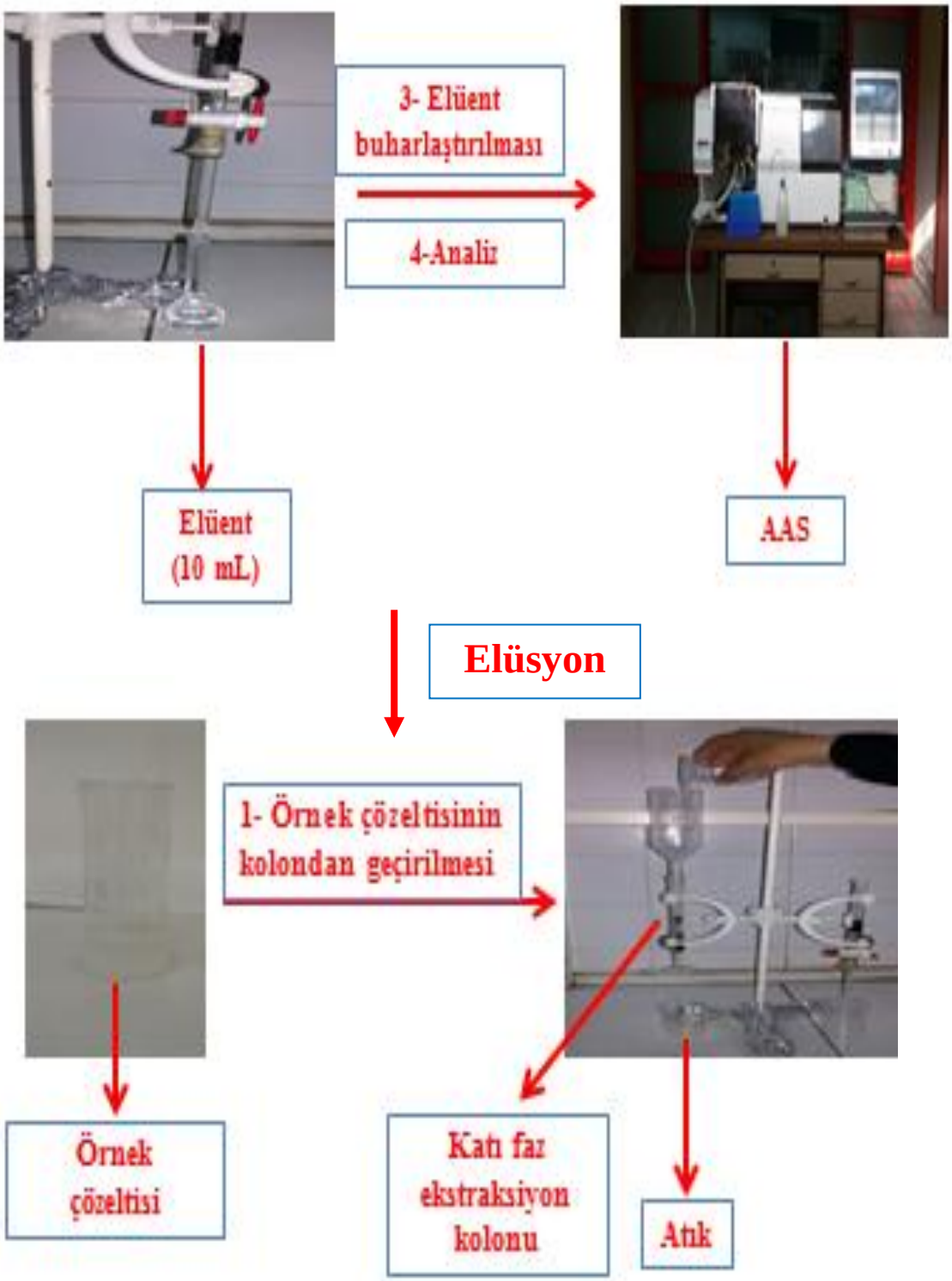
Tablo 3.2. AAS' de Kullanılan Standartlar

Derişim	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
Kör	0	0
1. standart	0,1	1
2. standart	0,25	2
3. standart	0,5	4
4. standart	1	6
5. standart	2	8
6. standart	3	10

3.2. Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 15 µg Cd(II) ve 30 µg Pb(II) içeren 25 mL' lik model çözeltiler pH 6' ya fosfat tamponu kullanarak tamponlanmıştır. Ligand ilavesinden sonra kompleks oluşumu için 2-3 dakika beklenmiştir. 0,4 g aktif karbon kumaşı dolgulu kolon önce ultra saf su ile yıkanmış daha sonra kolonu şartlandırmak için 5 mL tampon çözelti geçirilmiştir. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan model çözelti bu kolondan belirli akış hızında geçirilmiştir. Çözeltide bulunan metaller şelatları halinde aktif karbon kumaşı üzerinde tutunurken kolonu terk eden çözelti atığa gitmiştir. Kolonda alıkonan şelat formundaki analitleri desorbe etmek için 10 mL 3 M HNO_3 çözeltisi elüsyon çözeltisi olarak kolondan geçirilmiştir. Elüent hacmi 2,5 mL' ye kadar buharlaştırılmıştır. Son hacimdeki analit derişimi alevli AAS ile belirlenmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulanmıştır. Analit iyonlarının geri kazanmaları değerlerinin model çözelti pH' ı, model çözelti ve elüent akış hızları, elüent türü, derişimi ve hacmi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik parametrelerle nasıl bir

değişim gösterdiği incelenmiş ve optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin deney akış şeması Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Deney Akış Şeması

3.3. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu belirlemek için Kayseri ili Pınarbaşı ilçesi çeşme suyu ve kaynak suyu örneklerine, Kayseri marketlerinde satılan bulgur ve makarna örneklerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Aynı zamanda geliştirilen yöntemin doğruluğunun ispatında TMDA-53.3 environmental water (çevresel su) ve NCS DC 73349 Bush Branches and Leaves (Çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddeleri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem aynı zamanda kabak, kekik, ceviz ve karabiber gıda örneklerinin ve Çanakkale ili deniz suyu, Kayseri kaynak suyu, Kayseri OSB Mis Plastik Fabrikası nikel, krom kaplama çıkış suyu ve Yamula Barajından alınan su örneklerinin analit içeriklerinin analizinde kullanılmıştır.

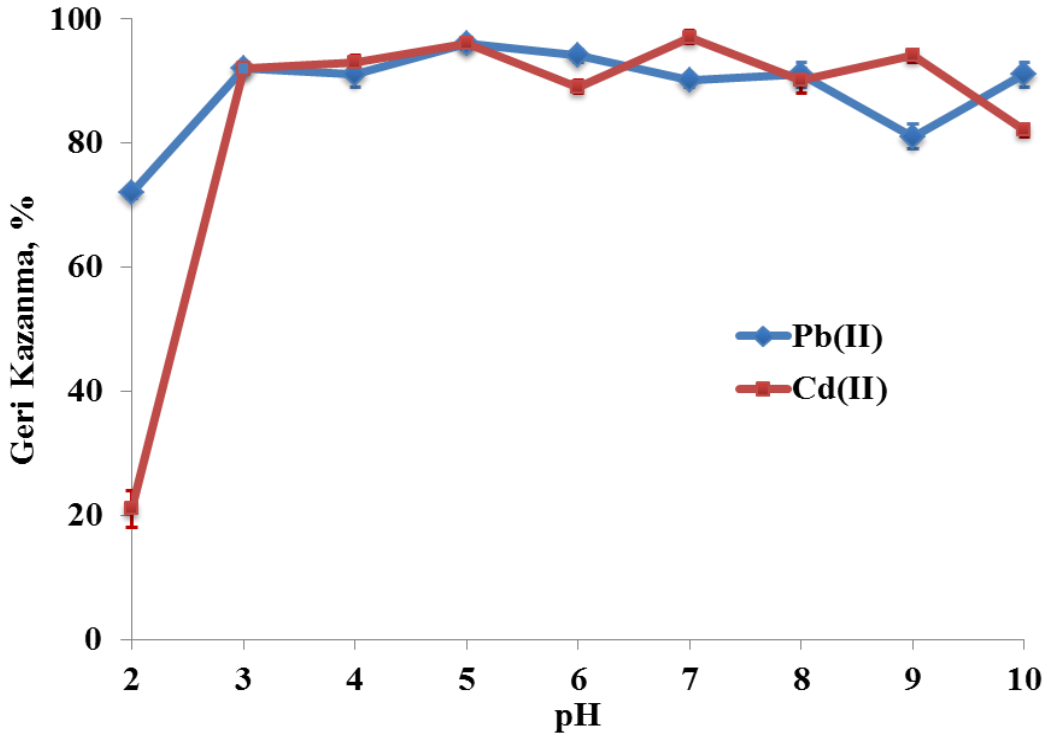
Gıda örneklerinden ve NCS DC 73349 Bush Branches and Leaves standart referans maddesinden 1.0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10 mL HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 ^{0}C' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örnek üzerine tekrar 10 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 ^{0}C' de kuruluğa kadar tekrar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzüldükten sonra saf su ile 25 mL' ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Su örnekleri daha önceden yıkanmış ve kurutulmuş polietilen kaplara alınmış, 0.45 µm' lik membran filtre ile süzüldükten sonra analiz edilmiştir.

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. pH Etkisi

Analit iyonlarının aktif karbon kumaşı üzerinde tutunması pH değerine bağlı olduğundan analit adorpsiyonun kantitatif olduğu optimum pH değerinin belirlenmesi için tampon çözeltiler kullanılarak 4-10 arasında değişen pH' larda model çözeltiler hazırlanmıştır. Model çözeltilere zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra elüent içerisindeki analit derişimi alevli AAS ile ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.1' de verilmiştir. Analit iyonlarının pH 5 ile 7 arasında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Optimum pH değeri 6 seçilmiştir.



Şekil 4.1. Geri kazanma değerleri üzerine pH etkisi (N=3).

4.2. Elüent Türü ve Derişimi Etkisi

Adsorban üzerinde tutunan analitlerin desorpsiyonu için uygun elüent kullanılması önemlidir. Bu amaçla elüent olarak 1 M, 2 M, 3 M HNO_3, 1 M, 2 M, 3 M HCl, 1 M, 2 M ve 3 M CH_3COOH çözeltileri kullanılmıştır. pH 6 'ya tamponlanan ve 1.5 mg ligand eklenerek hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirilmiştir. Kolonda metal şelatları halinde tutunan analit iyonlarının elüsyonu hazırlanan çözeltilerle ayrı ayrı yapılarak son hacimdeki analit derişimleri AAS' de ölçülmüştür. En uygun elüentin 3 M HNO_3 çözeltisi olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.1).

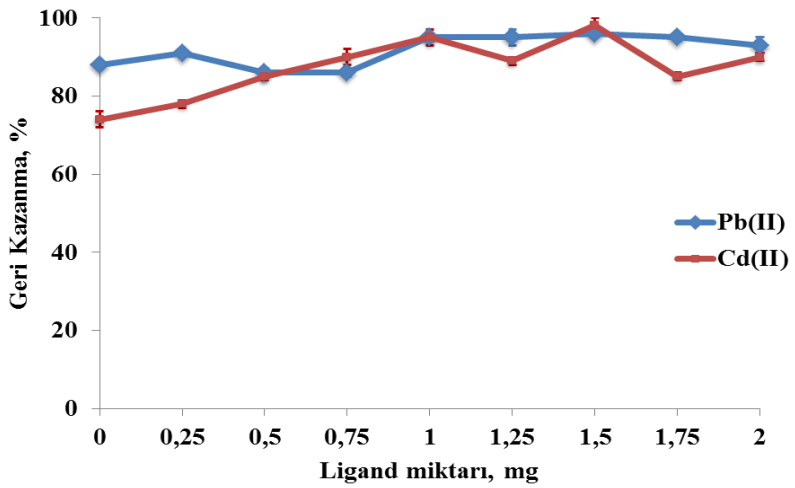
Tablo 4.1. Geri Kazanma Değerlerine Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi (N=3).

Elüent	**Pb**	**Cd**
1M HCl	62±1	35±2
2M HCl	45±2	53±3
3M HCl	63±1	33±2
1M HNO_3	87±1	52±2
2M HNO_3	76±2	52±1
3M HNO_3	95±1	100±1
1M CH_3COOH	71±1	51±2
2M CH_3COOH	73±2	52±2
3M CH_3COOH	63±2	83±2

Aktif karbon kumaşı dolgulu kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak desorpsiyonu için sırası ile 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL ve 10 mL 3M HNO_3 çözeltileri elüent olarak kullanılmış ve elüent hacminin geri kazanma değerleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar 10 mL' den daha düşük elüent kullanıldığında analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılamadığını, 10 mL elüent hacmin analit iyonlarının kantitatif geri kazanılmasında yeterli olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde çalışmanın ilerleyen basamaklarında elüent olarak 10 mL 3M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır.

4.3. Ligand Miktarı Etkisi

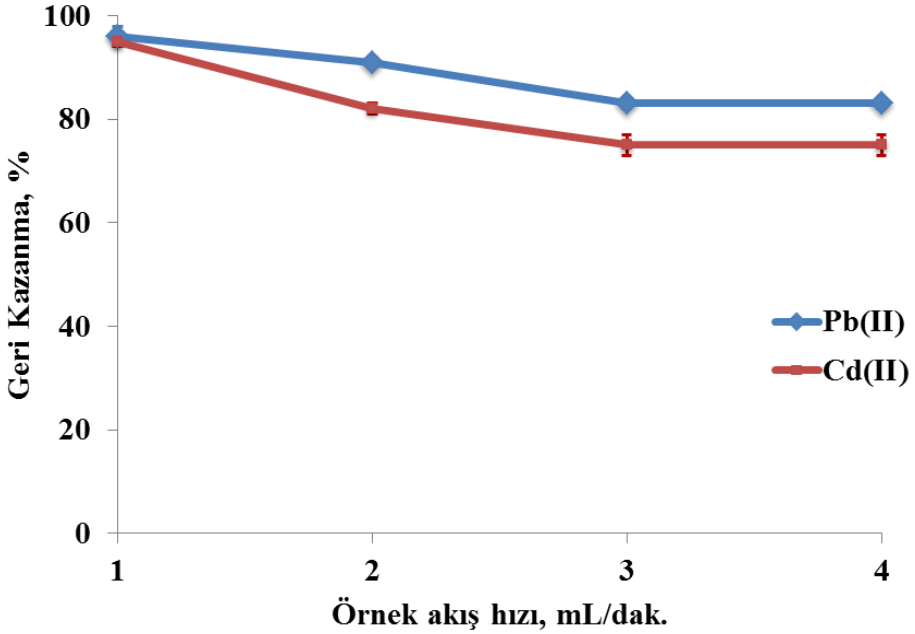
Zenginleştirme yönteminde şelat oluşumunun sağlanması dolayısıyla analit ile adsorban arasındaki etkileşimleri arttırmak için kullanılan ligand miktarı önemli bir parametredir. Optimum ligand miktarının belirlenmesi için % 0.1 'lik 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin çözeltisinden, 0.0-2.0 mg arasında değişen miktarlarda çözelti ortamına ilave edilmiştir. Geri kazanma veriminin en yüksek ve kantitatif olduğu sonuçlar 1.5 mg ligand ilavesiyle elde edilmiştir (Şekil 4.2). Çalışmanın ilerleyen basamaklarında çözelti ortamına 1.5 mg ligand ilave edilmiştir.



Şekil 4.2. Geri Kazanma Değerlerine Ligand Miktarının Etkisi (N=3).

4.4. Örnek Akış Hızının Etkisi

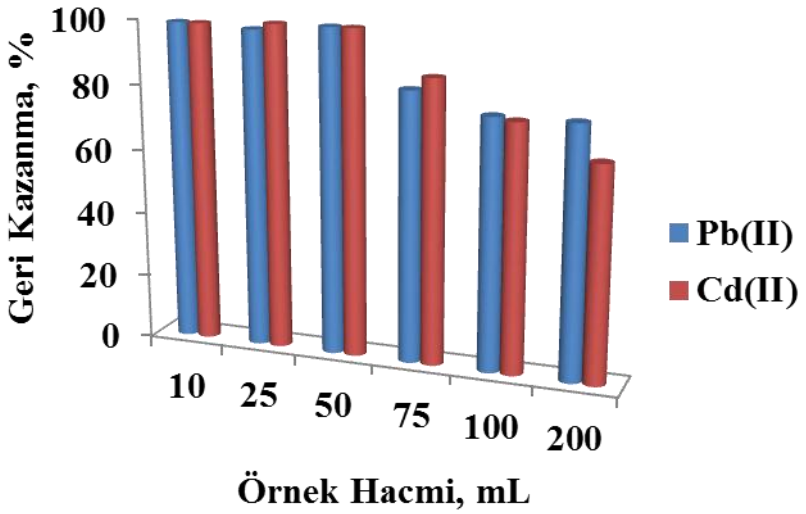
Çözelti fazında bulunan analitin uygun bir adsorban üzerinde tutunması analit ile bu adsorban arasındaki etkileşim süresine bağlıdır. Bundan dolayı kolon temelli katı faz ekstraksiyonu tekniklerinde örnek çözelti akış hızı önemli bir parametredir. Optimum örnek çözelti akış hızının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda belirli miktarda analit iyonlarını içeren model çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler aktif karbon kumaşı içeren kolondan sırası ile 1 mL/dak., 2 mL/dak., 3 mL/dak. ve 4 mL/dak. akış hızlarında geçirilmiştir. Elüasyon işlemi sonrası son hacimdeki analitlerin derişimi Alevli AAS ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de gösterilmiştir. 1 mL/dak akış hızında analitler için kantitatif geri kazanmaların elde edildiği artan akış hızlarında değerlerin kantitatif olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı optimum örnek çözelti akış hızı 1 mL/dak. Olarak seçilmiştir. Örnek çözelti akış hızının düşük olması geliştirilen yöntemin dezavantajıdır.



Şekil 4.3. Geri Kazanma Değerlerine Örnek Akış Hızının Etkisi (N=3).

4.5. Örnek Hacmi Etkisi

Optimize şartlarda hacmi 10-200 mL arasında değişen model çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4 ‘de gösterilmiştir. Analit iyonlarının 50 mL örnek hacmine kadar aktif karbon kumaşı üzerinde kantitatif olarak tutunduğu yüksek hacimlerde ise tutunmaların kantitatif olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi (N=3).

4.6. Matriks İyonlarının Etkisi

Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması ve katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali iyonları ve anyonların etkisi incelenmiştir. Optimum şartlarda analit iyonlarını içeren model çözelti ortamına alkali, toprak alkali metal iyonları ve çeşitli anyonlar eklenerek bu çözeltilere geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar tolere edilebilir değerlerdir ve belirtilen konsantrasyonlarda matriks iyonlarını içeren örneklere geliştirdiğimiz yöntemin uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.2. Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks İyonlarının Etkisi (N: 3).

İlave Edilen İyon	**Eklenen Madde**	**İyon Derişimi mg/L**	**Pb(II)**	**Cd(II)**
Na^+	$NaNO_3$	1500	97±1	95±1
K^+	KCl	1125	94±1	97±1
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	45	95±1	99±2
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	375	100±1	99±1
Cl^-	KCl	1125	94±1	97±1
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	375	94±1	97±1

4.7. Yöntemin Analitik Performansı

Analit derişimlerinin tayininde kalibrasyon doğruları oluşturulmuş ve kalibrasyon doğrusu denklemleri regrasyon katsayıları ile birlikte Tablo 4.3' te verilmiştir. Analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı maksimum örnek hacminin, son hacime bölünmesi ile zenginleştirme faktörü (ZF) hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 50 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Son hacim 2.5 mL' ye tamamlanmıştır ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edilmiştir. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı (GS) değerleri, kör çözeltilerin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (10s/b) tayin sınırı (TS) değerleri hesaplanmıştır. 50 mL' lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3 'te görülmektedir.

Tablo 4.3. Yönteme Ait Analitik Performans Değerleri.

	Kurşun	Kadmiyum
Kalibrasyon denklemi	y=0.0069x+0.0008	y=0.1006x-0.003
Regrasyon katsayısı, R^2	0.0997	0.999
Gözlenebilme sınırı, µg/L	9.1	1.7
Zenginleştirme Faktörü	20	20
Tayin sınırı, µg/L	30	5.6
BSS, %	5.9	3.3

4.8. Ekleme-Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu belirlemek için Kayseri ili Pınarbaşı ilçesi çeşme suyu ve kaynak suyu örneklerine, Kayseri marketlerinde satılan bulgur ve makarna örneklerine ekleme-geri kazanma çalışması yapılmıştır. Bölüm 3.3' de izah edildiği gibi hazırlanan su ve gıda örneklerine Tablo 4.4' te belirtilen miktarlarda Pb(II) ve Cd(II) iyonları ilave edilmiş ve analit ilavesi yapılmış çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.4' de verilmiştir. Tablo 4.4 incelendiğinde tüm geri kazanma değerlerinin kabul edilebilir aralıkta olduğu geliştirilen yöntemin su ve gıda matriksinden etkilenmediği görülmektedir.

4.9. Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntemde TMDA-53.3 environmental water (çevresel su) ve NCS DC 73349 Bush Branches and Leaves (Çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddeleri kullanılmıştır. NCS DC 73349 çalı dalı ve yaprağı standart referans maddesinin çözünürleştirilmesinde Bölüm 3.3' de açıklanan yöntem uygulanmıştır. Katı faz ekstraksiyonu yönteminin uygulanması sonrasındaki elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 4.5' de verilmiştir. Elde edilen geri kazanma değerlerinin standart referans maddelerinin sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4. Gerçek Örneklerde Analit İyonlarının Geri Kazanma Çalışması (N=3)

Analit	Eklenen µg	Çeşme Suyu		Makarna	
		Bulunan µg	Geri Kazanma % R	Bulunan µg	Geri Kazanma % R
Pb	0	TSA		TSA	
	20	19.2±0.6	96	19.0±1.1	95
	40	40.9±1.4	102	41.8±0.6	105
Cd	0	TSA		TSA	
	5	5.0±0.0	100	5.2±1.5	104
	10	10.4±1.4	104	11.0±1.0	110
Analit	**Eklenen µg**	**Pınarbaşı Kaynak Suyu**		**Bulgur**	
		Bulunan µg	**Geri Kazanma % R**	**Bulunan µg**	**Geri Kazanma % R**
Pb	0	TSA		TSA	
	30	28.3±1.1	94	32.2±3.5	107
	60	57.1±2.1	95	63.0±2.1	105
Cd	0	TSA		TSA	
	7.5	7.6±1.4	101	7.6±0.0	101
	15	15.0±1.0	100	15.2±0.0	101

TSA: Tayin Sınırının Altında
a: X±s
X: Sonuçların ortalama değeri
s: Standart sapma

Tablo 4.5. Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (N=3).

Analit	NCS DC 73349 (µg/g)			TMDA 53.3 (µg/L)		
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri Kazanma % R	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri Kazanma %R
Pb	47	51.8±0.0[a]	110	349	376	108
Cd	0.38	0.38±0.00	100	118	112	95

a: X±s
X: Sonuçların ortalama değeri
s: Standart sapma

4.10. Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması

Aktif karbon kumaşının adsorban olarak kullanıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemi kabak, kekik, ceviz ve karabiber örneklerinin ve Çanakkale ili deniz suyu, Kayseri kaynak suyu, Kayseri Organize Sanayi Bölgesi Mis Plastik Fabrikası nikel, krom kaplama çıkış suyu ve Yamula barajından alınan su örneklerinin analit içeriklerinin

analizi için uygulanmıştır. Bölüm 3.3'te açıklandığı gibi çözünürleştirilen gıda ve süzülerek hazırlanan su örneklerine geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmıştır. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. Bazı Gıda ve Su Örneklerinde Analit İçerikleri (N=3).

Katı Örnekler	**Derişim (µg/g)**	
	Pb	Cd
Karabiber	TSA	0.37±0.08
Kabak	TSA	TSA
Kekik	TSA	0.38±0.05
Ceviz	TSA	0.40±0.00
	Derişim (µg/L)	
	Pb	Cd
Baraj suyu	TSA	TSA
Deniz suyu	TSA	TSA
Atık su	TSA	TSA
Kaynak suyu	120±0	TSA

a: X±s
X: Sonuçların ortalama değeri
s: Standart sapma

TSA: Tayin sınırının altnda

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada bazı gıda ve su örneklerindeki kurşun ve kadmiyum' un atomik absorpsiyon spektrometresi ile doğru tayin edilebilmesi için tayin öncesi katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmalarda adsorban olarak aktif karbon kumaşı kullanılmış ve Pb(II) ve Cd(II) iyonları 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin ile şelatları haline getirilerek ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Çalışmalarda Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için pH, ligand miktarı, örnek akış hızı, elüent türü, derişimi ve hacmi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik değişkenler incelenmiş ve optimize edilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonunda metallerin kolonda tutunması ve şelat oluşumu için en önemli etken olan pH etkisi incelenmiştir. pH 'ın geri kazanma verimi üzerinde etkisi incelenirken çalışılan çözelti ortamı pH 2-10 arasında tampon çözeltilerle tamponlanarak zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde optimum pH değerinin 6.0 'da elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.1). Çalışmalara pH 6.0' da devam edilmiştir.

Optimum ligand miktarı belirlenirken pH' ı 6.0' a ayarlanan model çözeltilere ligand eklenmeden ve 250-2000 µL arasında değişen miktarlarda ligand ilavesi yapılmıştır. Zenginleştirme işlemi uygulanarak ligand miktarının geri kazanma değerleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. 1.5 mg ligand ilavesiyle kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüş ve bu miktar optimum değer olarak seçilmiştir (Şekil 4.2). Çalışmalara 1.5 mg ligand ilavesiyle devam edilmiştir.

Kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için elüentin kulanılması önemlidir. Uygun elüentin belirlenmesi için 1 M HNO_3, 2 M HNO_3 ve 3 M

HNO_3, 1 M HCl, 2 M HCl ve 3 M HCl, 1 M CH_3COOH, 2 M CH_3COOH ve 3 M CH_3COOH çözeltileri elüent olarak incelenmiştir. Kantitatif geri kazanma değerleri yalnızca elüent olarak 3 M HNO_3 kullanıldığında elde edilmiştir (Tablo 4.1).

Kolonda tutunan iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü kadar elüent hacmi de önemlidir. Elüent hacmi incelenirken optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirilmiş ve kolonda tutunan analitler sırası ile 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL ve 10 mL 3M HNO_3 çözeltisi ile elüe edilmiştir. Kantitatif geri kazanma değerlerinin 10 mL elüent kullanıldığında elde edildiği görülmüştür.

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminde en zaman alıcı kısım örneğin kolondan geçmesidir. Örnek akış hızının geri kazanma verimi üzerinde etkisi incelenirken pH' ı 6.0 'a ayarlanmış ligand içeren model çözeltiler aktif karbon kumaşı içeren kolondan sırası ile 1 mL/dk., 2 mL/dk., 3 mL/dk. ve 4 mL/dk. akış hızlarında vakum yardımıyla geçirilmiştir. Kolonda tutunan analit iyonları elüe edilerek alevli AAS' de tayin edilmiştir. Kantitatif geri kazanma değerleri 1 mL/dk akış hızında elde edilmiştir (Şekil 4.4).

Yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için en önemli faktörlerden birisi örnek hacmidir. Bunu sağlamak için çalışılan örnek hacminin yüksek olması gerekmektedir. Optimize edilmiş şartlarda hazırlanan ve hacmi 10-200 mL arasında değişen model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 50 mL örnek hacmine kadar analit iyonları için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu daha yüksek hacimlerde sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür. Elüent hacmi 2,5 mL olduğu için her iki analit için 20 katlık zenginleştirme faktörü elde edilmiştir (Şekil 4.5).

Geliştirilen yöntem üzerinde matriks etkisi yapabilecek K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-} ve Cl^- gibi anyon ve katyonların katı faz yöntemiyle zenginleştirilen Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanmaları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hazırlanan model çözeltilere farklı derişimlerde matriks etkisi yapabilecek bu iyonlar eklenerek zenginleştirme işlemi uygulanmış ve elüent içerisindeki analit derişimleri alevli AAS' de tayin edilmiştir. Tolere edilebilir matriks derişimleri belirlenmiştir (Tablo 4.2). Bu derişimlerin altındaki miktarlarda ortamda bulunabilecek bu iyonların yöntem üzerinde bozucu etki yapmadığı gözlemlenmiştir.

Geliştirilen yöntemin kesinliğini test etmek amacıyla 10 tane kör çözeltiler hazırlanmış ve zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının gözlenebilme sınırı GS= 3s/b formülüne göre hesaplanmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı değerleri sırası ile 9.1 µg/L ve 1.7 µg/L olarak elde edilmiştir. Pb(II) ve Cd(II) iyonları için tayin sınırı TS= 10s/b formülüne göre hesaplanmış ve Pb(II) ve Cd(II) iyonları için tayin sınırı değerleri sırasıyla 30 µg/L ve 5.6 µg/L tayin sınırı olarak elde edilmiştir. Bağıl standart sapma değerleri ise Pb(II) iyonu için % 5.9 ve Cd(II) iyonu için % 3.3 olarak elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla çeşitli su ve gıda örneklerine standart ekleme çalışması yapılmıştır. Standart ekleme çalışması için Kayseri ili çeşme suyu, Pınarbaşı ilçesi kaynak suyu, Kayseri marketlerinde satılan makarna ve bulgur örnekleri kullanılmıştır. Hazırlanan örneklere Tablo 4.3' de belirtilen miktarlarda analit ilavesi yapılıp geliştirilen adsorpsiyon yöntemi bu örneklere uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmektedir.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için yapılan diğer bir çalışma standart referans madde analizidir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi TMDA-53.3 environmental water (çevresel su) ve NCS DC73349 Bush Branches and Leaves (Çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddelerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar referans madde içerikleri ile karşılaştırılmış ve sonuçların standart referans maddelerin içerikleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Doğal örneklere yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ve standart referans madde analizleri geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su ve gıda örnekleri için uygulanabilir olduğunu ispatlamıştır. Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan kabak, kekik, ceviz ve karabiber gıda örneklerine ve Çanakkale ili deniz suyu, Kayseri OSB Mis Plastik Fabrikası nikel, krom kaplama çıkış suyu, Yamula baraj suyu ve Kayseri ili kaynak suyu örneklerine uygulanmıştır.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi literatürdeki diğer ayırma-zenginleştirme çalışmaları ile analitik performans açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Geliştirilen Yönteminin Literatürdeki Diğer çalışmalar İle Karşılaştırılması.

Yöntem	**Zenginleştirme faktörü**	**Gözlenebilme Sınırı, µg L^{-1}**		**Örnek**	**Ref.**
		Kadmiyum	**Kurşun**		
Katı faz ekstraksiyonu	75	4.2	16.0	Çevresel örnekler	[76]
Katı faz ekstraksiyonu	50	10	-	Su	[77]
Katı faz ekstraksiyonu	110	80	-	Su	[78]
Sıcaklık kontrollü sıvı faz mikroekstraksiyonu	-	-	9.5	Çevresel örnekler	[79]
Katı faz ekstraksiyonu	46-72.4	1.14	14.1	Su ve şarap	[80]
Birlikte çöktürme	125	6	16	Su	[81]
Bulutlanma noktası	30	1.4	2.8	Biyolojik, su, gıda	[82]
İyonik sıvı mikroekstraksiyonu	14	2.90	-	Su ve gıda	[83]
Katı faz ekstraksiyonu	20	1.7	9.1	Su ve gıda	Bu çalışma

KAYNAKLAR

1. Deveci T., 2012. Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS İle Tayini, 7 Aralık Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 60 s.

2. Aydın F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 212 s.

3. Ercan Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu -AAS Kombinasyonu İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri , 81 s.

4. Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Paladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 48 s.

5. Tokalıoğlu, Ş., 1997. Sultansızlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 131 s.

6. Narin, İ., 1996. Çeşitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 48 s.

7. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 50 s.

8. Topalak, Z., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Metal Önderiştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 91 s.

9. Mizuke, A., 1986. Preconcentration techniques in inorganic trace analysis, **Fresenius Z Analytical Chemistry, 324** 672–677.

10. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., 1998. Co-precipitative preconcentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, **Talanta, 47:** 1237–1243.

11. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 68 s.

12. Yıldız, Ö., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tokat, 67 s.

13. Seyfi, M., 2014. Çevresel Ortamlardaki Eser Kromun Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir, 70 s.

14. Arsav, S., 2009. Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi ve FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 57 s.

15. Şahinbaş, D., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 84 s.

16. Kariper, A.İ., 2008.Katı Faz Ekstraksiyonu İle Eser Element Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 63 s.

17. Hazer O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 68 s.

18. Hazer O., 2008. Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulanması, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 158 s.

19. Kırış, T., 2012. Bazı Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi Ve AAS İle Tayini, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tokat, 54 s.

20. Altun, F., 2013. Zenginleştirme Yöntemi İle Bazı Ağır Metallerin Tayini, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 62 s.

21. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., 1982. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, **Ellis Horwood Ltd.New York,** 125-128.

22. Büyükpatır E., 2000. Altın, Platin Ve Palladyumun Amberlite XAD-7 Dolgulu Kolonda Katı Faz Ekstraksiyonu, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 58 s.

23. Dalman Ö., 2003. Yeni Bir Analitik Reaktif Kullanarak Doğrudan ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bakır (II) ‘ nin Kantitatif Tayini, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi , Trabzon, 87 s.

24. Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M., 1990. Preconcentration of trace elements, **Elsevier Science Publishing Co** ,**24(17):** 391.

25. Yılmaz, V., 2006. Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, , Kayseri, 86 s.

26. Özkan, B., 2002. İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr(III) Ve Cr (VI) Tayinleri, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 61 s.

27. Camel, V., 2003. Solid Phase Extraction of Trace Elements, **Spectrochimica Acta, 58:** 1177-1233.

28. Sürme, Y., 2005. Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 78 s.

29. Duran A., 2010. AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tokat, 153 s.

30. Kırkan, B., 2012. Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Toryumun Kül Ve Topraktaki Davranışının Ve Yeraltı Sularına Geçişinin İncelenmesi, Katı Faz Ekstraksiyonu İle Deriştirilmesi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Muğla, 226 s.

31. Demir, D., 2012. Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat, 89 s.

32. Atalay, Dinçtürk, E., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Endüstriyel Atık Sulardaki Kromun Tayini Ve Uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 125 s.

33. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1991. Analitik Kimya, Ankara, Bilim Yayıncılık:12–20, 660–665, 702s.

34. 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 , 81 s.

35. Akalın, Ç., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ponceau 4r Ve Sudan Orange G Boyalarının Zenginleştirilmesi Ve Spektrofotometrik Tayini, Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 78 s.

36. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Fe (III) Zenginleştirilmesi Ve FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 50 s.

37. Yener, E., 2011. Anoxybacilus sp. SO-B1 Bakterisi İle Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th(IV) VE Ce(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi Ve ICP-OES İle Tayini, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 89 s.

38. Saygı, K.O., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu Ve Birlikte Çöktürme İle Bazı Metaliyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Türlendirilmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tokat, 138 s.

39. Aydın, A., 2010. Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 72 s.

40. DeVries, R.C., 1987. Synthesis of diamond under metastable conditions, **Annual Review of Materials Science, 17:** 161-187.

41. Karatepe A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 180 s.

42. Habila, M., Yılmaz, E., ALOthman, Z.A., Soylak, M., 2014. Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, and Cu in food samples after pre-concentration using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20:** 3989–3993.

43. Soylak, M., Unsal, Y.E., Yilmaz, E., Tuzen, M., 2011. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction, **Food and Chemical Toxicology, 49:** 1796–1799.

44. Khaled S. Abou-El-Sherbini, I.M.M. Kenawy, Mohammad A. Hamed, R.M. Issa, R. Elmorsi, 2002. Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldimine, **Talanta, 58**: 289–300.

45. Fritz, JS., Analytical Solid Phase Extraction , Wiley–VCH , 2–14, New York, 1999.

46. Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Biyareh, M.N., Kokhdan, S.N., Soylak, M., 2011. Solid phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on duolite XAD 761 modified with a new schiff base as chelating agent in some food samples, **Food and Chemical Toxicology**, **49:** 208–214.

47. Yilmaz, E., Soylak, M., 2013. Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of Lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination, **Talanta, 116:** 882–886.

48. Q. Han, Z. Wang, J. Xia, S. Chen, X. Zhang, M. Ding, 2011. Facile and tunable fabrication of Fe_3O_4/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, **Talanta, 101:** 388–395

49. Rangel-Mendez, J.R., Streat, M., 2002. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH, **Water Research, 36:** 1244–1252.

50. ALOthman, Z.A., Yilmaz, E., Habila, M., Soylak, M., 2015. Solid phase extraction of metal ions in environmental samples on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol impregnated activated carbon cloth, **Ecotoxicology and Environmental Safety, 112:** 74-79.

51. Fallah, R.N., Azizian, S., 2012. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths, **Fuel Process Technology, 93:** 45–52.

52. **http://www.normltd.com/norfe2** 14.12.2015

53. **http://numekimya.com/tr/index.php/blog** 14.12.2015

54. Shah, F., Soylak, M., Kazi, T.G., Afridi, H.I., 2013. Preconcentration of lead from aqueous solution with activated carbon cloth prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 28**: 601-605.

55. Ozkantar, N., Yilmaz, E., Soylak, M., Tuzen, M., 2015. Solid phase extraction of iridium from soil and water samples by using activated carbon cloth prior to its spectrophotometric determination, **Environmental Monitoring and Assessment, 187:** 501 -509.

56. Joodaki, F., Azizian, S., Sobhanardakani, S., 2015. Synthesis of nanostructured ZnO loaded on carbon cloth as high potential adsorbent for copper ion **Desalination And Water Treatment, 55:** 596-603.

57. Panhwar, A.H., Kazi, T.G., Afridi, H.I., 2015. New solid phase microextraction method using organic ligand in micropipette tip syringe system packed with modified carbon cloth for preconcentration of cadmium in drinking water and blood samples of kidney failure patients**, Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolcular Spectroscopy, 138:** 296-302.

58. Arcibar-Orozco, J.A., Rangel-Mendez, J.R.., Diaz-Flores, P.E., 2015. Simultaneous adsorption of Pb(Ii)-Cd(Ii), Pb(Ii)-phenol, and Cd(Ii)-phenol by activated carbon cloth in aqueous solution , **Water Air And Soil Pollution, 226:** 2197 .

59. Arain, S.A., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Abbasi, A.R., Baig, J.A., Panhwar, A.H., Ullah, N., 2014. Solid phase microextraction of trace levels of copper in serum samples of hepatitis B patients, on activated carbon cloth modified with an ionic liquid by using a syringe mountable filter technique, **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry, 29:** 2362-2370.

60. Ayrancı, E., Conway, B.E., 2001. Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification : systems evaluation with 124 inorganic S-containing anions**, Journal of Applied Electrochemistry, 31:** 257- 266.

61. Conway, B.E., Ayrancı, G., Ayrancı, E. 2003. Molecular structure effects in the adsorption behavior of some aromatic heterocyclic compounds at high-area carbon-cloth in relation to waste-water purification, **Zeitschrift für Physikalische Chemie, 217:** 315-331.

62. Khan, M., Yilmaz, E., Sevinc, B., Sahmetlioglu, E., Shah, J., Jan, M.R., Soylak, M., 2016. Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinylacetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions, **Talanta, 146:** 130–137.

63. Flora S.J.S., 2002. Lead Exposure: Health Effects, Prevention and Treatment, **Journal Of Environmental Biology, 23 (1):** 25-41.

64. Bayraktar, A.K., 2012. Doğal Ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisive Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 86 s.

65. Karababa, H., 2011. Yarıklı Kuvars Tüp-Alevli Aas Kullanılarak Kurşun Ve Kadmiyum Tayini İçin Duyarlı Analitik Yöntem Geliştirilmesi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, 74 s.

66. Fang, N. Li, G., Zhang, B. Liu, J., Zhao, L., Wang, S., 2010. A novel hydrophobic task specific ionic liquid for the extraction of Cd(II) from water and food samples as applied to AAS determination, **Analytical Sciences, 26:** 455–459.

67. Chandra, S., Singh, D., Sarkar, A., 2014. PVC membrane selective electrode for determination of cadmium(II) ion in chocolate samples, **Chinese Journal Of Chemistry Engineering, 22:** 480–488.

68. Xiang, G., Wen, S., Wu, X., Jiang, X., He, L., Liu, Y., 2012. Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry, **Food Chemistry, 132:** 532–536.

69. Ma, G., González, G. W., Environmental Sampling And Monitoring Primer, Flame Atomic Absorption Spectrometry.

70. Beaty, R. D., Kerber, J. D., 1993. Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin-Elmer Corporation, Second Edition.

71. Ebden L., 1982. An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, Hayden, London, 42–57.

72. Hışıl Y., 1987. Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantların saptanması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103.

73. Kunç Ş, 1994. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No:12.

74. Kars, A., 2007. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 67 s.

75. Çetin, V., 2006. Amberlite XAD-1180 / Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 60 s.

76. Cesur, H., 2003. Determination of manganese, copper, cadmium and lead by faas after solid-phase extraction of their phenylpiperazine dithiocarbamate complexes on activated carbon, **Turk Journal of Chemistry 27 :** 307 – 314.

77. Tewari, P.K., Singh, A.K., 2000. Amberlite XAD-7 impregnated with xylenol orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS, **Fresenius Journal Analytical Chemistry 367:** 562–567.

78. De Pena, Y.P., Lopez, W., Burguera, M., Burguera, J.L., Carrasquerob, L., Carrillo, M., 2001. Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection, **Analytica Chimica Acta 438:** 259–66.

79. Bai, H., Zhou, Q., Xie, G., Xiao, J., 2010. Temperature-controlled ionic liquid-liquidphase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry, **Talanta 80:** 1638-1642.

80. Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.C., Arruda, M.A.Z., 2004. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS, **Microchemical Journal 77:** 163 – 175.

81. Doner, G., Ege, A., 2005. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, **Analytica Chimica Acta 547:** 14–17.

82. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., Soylak, M., 2009. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples, **Journal of Hazardous Materials 168:** 1022–1027.

83. Chamsaz, M., Atarodi, A., Eftekhari, M., Asadpour, S., Adibi. M., 2013. Vortex-assisted ionic liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for determination of trace levels of cadmium in real samples, **Journal of Advanced Research 4:** 35–41.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Aslıhan TEMELTAŞ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 4 Haziran 1991, Kayseri

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: +90 554 308 1211

E–mail: temeltasaslihan@gmail.com

Yazışma Adresi: Hürriyet Mah. Toki Evleri 1.Etap K12 No: 12, Pınarbaşı/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kayseri	2013
Lise	Pınarbaşı Çok Programlı Lisesi	2009

YABANCI DİL

İngilizce