

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



Eser Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve Türlemesi

Proje No: FBY-11-3787

Yüksek Lisans Tezi

SONUÇ RAPORU

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Proje Yürütücüsü
Adı Soyadı
Birimi/Bölümü

Gökhan ÇİMEN
Fen Fakültesi Kimya Bölümü
Araştırmacının Adı Soyadı

Ocak 2014

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı, FBY-11-3787 kodu ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	7
2. GENEL BİLGİLER	8
3. GEREÇ VE YÖNTEM	8
4. BULGULAR	9
4.1. Kullanılan Aletler	9
4.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler	10
4.3. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi	10
4.4. Cr^{3+} 'ün Tayini için Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi	12
4.5. Toplam Krom Derişiminin Tayini	12
4.6. pH Etkisi	12
4.7. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisi	13
4.8. Örnek Akış Hızının Etkisi	13
4.9. Örnek Hacminin Etkisi	13
4.10. Girişim Yapan İyonların Etkisi	13
4.11. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı	14
4.12. Adsorpsiyon Kapasitesi	14
4.13. Yöntemin Doğruluğu ve Uygulaması	14
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	18
6. KAYNAKLAR	19

ÖZET

Poli(N,N'-dipropiyonitrilmetakrilamide-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit) reçinesi sentezlendi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile tayin öncesi su ve gıda örneklerinde krom türlemesi için yeni bir şelat yapıcı adsorban olarak kullanıldı. Reçine, Fourier transformlu infrared spektroskopi (FTIR), elementel analiz, taramalı elektron mikroskopi, (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildi.. Cr(III)'ün geri kazanma değeri üzerine pH, elüsyon çözeltisinin derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi, ve girişim yapıcı iyonların etkisi araştırıldı. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Cr(III) için 12.1 mg g⁻¹ olarak bulundu.. Yüksek bir deriştirme faktörü (150) ve düşük bağıl standart sapma (2.0%, n = 10) değerleri elde edildi. Metodun gözlenebilme sınırı 1.11 µg L⁻¹. dir. Metodun validasyonu sertifikalı standart referans maddelerin (TMDA-70 lake water and SRM 1568a rice flour) analizi, su ve gıda örneklerinde geri kazanma çalışmaları ile yapıldı. Geliştirilen metot su ve gıda örneklerinde Cr tayini için uygulandı.

Anahtar kelimeler: Türleme; şelat yapıcı reçine; krom; su; gıda; alevli atomik absorpsiyon spektrometri

ABSTRACT

The poly(N,N'-dipropionitrile methacrylamide-co-divinylbenzene-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) resin was synthesized as a new chelating adsorbent for speciation of chromium in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The resin was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Effects of pH, concentration of elution solution, sample flow rate, sample volume and interfering ions on the recovery of Cr(III) were investigated. The sorption capacity of the resin was found to be 12.1 mg g⁻¹ for Cr(III). A high preconcentration factor (150) and low relative standard deviation (2.0%, n = 10) were obtained. The limit of detection of the method was 1.11 µg L⁻¹. The method validation was performed by analyzing certified standard reference materials (TMDA-70 lake water and SRM 1568a rice flour) and spiked water and food samples. The developed method was applied to the determination of the chromium in various water and food samples.

Keywords: Speciation; chelating resin; chromium, water; food; flame atomic absorption spectrometry

1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Eser element terimi genellikle katılarda % 0,01'in altındaki derişimlerde, çözeltilerde ppm ve ppb düzeyinde bulunan elementler için kullanılır. ppm, 1 L çözeltide çözünen maddenin mg cinsinden değeridir. ($d \approx 1$ g/mL). Çözeltilerde ppm mg/L, ppb μ g/L olarak verilirken, katılarda ppm μ g/g ve ppb ng/g olarak verilir. Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır, hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücutta bir eser elementin gereğinden az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati bir öneme sahip olan eser elementler çeşitli nedenlerle yüksek dozda alındıkları takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır.

Eser elementlerin tayinleri, düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle zordur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma–zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve elüsyonunu esas alan katı faz ekstraksiyon yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler kullanım alanı bulmaktadır. Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında zeolitler, killer, Amberlite XAD reçineleri, silikajel, C18, naftalin v.b. sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında analitin organik ve anorganik kompleks yapıcı maddelerle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutunan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP–AES), indüktif eşleşmeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP – MS), v.b. enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir [1-3].

Bu çalışmada Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş şelat yapıcı polimer, poli (N,N'-dipropiyonitrilmetakrilamide-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit) reçinesi ile dolgulu kolonda Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi için yeni bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Cr(III) iyonları şelat yapıcı polimer üzerinde adsorplanmış ve tutunan Cr(III) iyonları 10 mL 1.5 M HCl ile elüe edilerek geri kazanılmıştır. Cr(VI) iyonları ise, indirgeyici reaktif olarak

hidroksilamin hidroklorür kullanarak Cr^{3+} formuna indirgendikten sonra FAAS ile tayin edilmiştir. Elüattaki Cr alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, elüent türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı ve kesinlik değerleri bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu için sertifikalı standart referans maddelerin (TMDA-70 lake water and SRM 1568a rice flour) analizi, su ve gıda örneklerinde geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem değişik su ve gıda örneklerinde Cr tayini için uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Örnek içinde bulunan bir elementin farklı oksidasyon basamaklarının tayini türleme olarak adlandırılır. Elementin oksidasyon basamağındaki değişme onun biyolojik etkinliğini ve toksikliği üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir Bu nedenle bulundukları ortamda elementlerin kimyasal yapıları kadar onların oksidasyon basamaklarının bilinmesi de önemlidir [4].

Eser element çalışmalarında elementin oksidasyon basamaklarının tayini türleme çalışmalarının önemli bir bölümünü oluşturur. Cr(VI)'nın Cr(III)'den çok daha fazla zehirli olması nedeni ile Cr türlemesi son zamanlarda oldukça çok çalışılmaya başlanmıştır. Krom biyolojik olarak önemli bir metaldir. Çözünmüş Cr, doğal sularda iki farklı oksidasyon basamağında bulunur, Cr(III) ve Cr(VI). Cr(III) canlılar için temel bir elementtir. Vücuttaki şeker, yağ ve protein metabolizmasını devam ettirmek için gereklidir. Oysa Cr(VI), diğer türleri yükseltgeme özelliğinden dolayı, akciğer, karaciğer ve böbrekler üzerinde toksik bir etkiye sahiptir. Bu iki zıt etkiden dolayı, her iki türün doğru olarak tayini oldukça önemlidir. Cr(III) ve Cr(VI), çevreye çelik üretim, elektrolitik kaplama ve deri endüstrilerinden girebilmektedir [5,6].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Kromun çevre örneklerinde doğrudan tayini, hem derişimlerinin çok düşük olması, hem de örnek bileşenlerinin girişimlerinden dolayı ETAAS, ICP-AES gibi çok duyarlı analitik tekniklerin kullanımı ile dahi mümkün olmamaktadır [7-9]. Cr türlerinin tayini için bir ayırma/zenginleştirme yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır. Bu amaçla, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme [10], iyon değiştirme [11] ve adsorpsiyon [12,13] gibi değişik ayırma/zenginleştirme yöntemleri kullanılmıştır. Son yıllarda farklı adsorbanlar kullanarak, Cr(III) ve Cr(VI)'nın ayırımı ve ön zenginleştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Tunçeli ve Türker, Amberlite XAD-16 adsorbanı ve 1,5difenilkarbazon kullanarak Cr(VI)'yı Cr(III)'den ayırmış, KMnO₄ ile oksidasyon sonrası toplam Cr tayinini FAAS ile yapmıştır [5]. Filik, Amberlite XAD-2 reçinesi üzerine 5-palmitol-8 hidroksikinoli tutturarak, Cr(III) için yöntemini optimize etmiş, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgedikten sonra toplam Cr tayinini gerçekleştirmiştir [6]. Doğutan ve ark., yeni bir polimerik reçine üzerinde Cr(VI) tayini için bir yöntem geliştirmişler, ve Cr(III), Cr(VI)'ya yükseltgendikten sonra toplam Cr tayinin gerçekleştirmişlerdir [13]. Tokaloğlu ve ark., katı faz olarak, yeni bir şelat yapıcı polimer olan poli N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen reçinesini kullanarak Cr türlemesi gerçekleştirmişlerdir. Toplam Cr, hidroksilamin hidroklorür indirgeyici reaktifi ile Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinden sonra tayin edilmiştir [14]. Sarıca ve ark. HPLC ve FAAS kullanarak sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi ve tayini için on-line seçici bir metot geliştirmişlerdir [15].

Bu çalışmada katı faz ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi için ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Adsorban olarak, N,N'-dipropionitrile methacrylamide-co-divinylbenzene-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, şelat yapıcı reçinesi kullanılmıştır. Model çözeltiler ile ayırma/zenginleştirme işlemi için yöntemin optimum şartları (pH, şelat yapıcının miktarı, örnek akış hızı, elüent akış hızı, örnek hacmi, girişim yapan türlerin etkileri v.s.) belirlenmiştir. Toplam Cr tayini, hidroksilamin hidroklorür indirgeyici reaktifi ile Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Toplam Cr miktarından, Cr(III) miktarı çıkarılarak, Cr(VI) miktarı bulunmuştur. Cr türlerinin derişimlerinin belirlenmesi FAAS ile yapılmıştır. Optimize edilen yöntem değişik su ve gıda örneklerinde Cr türlemesi için uygulanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Kullanılan Aletler

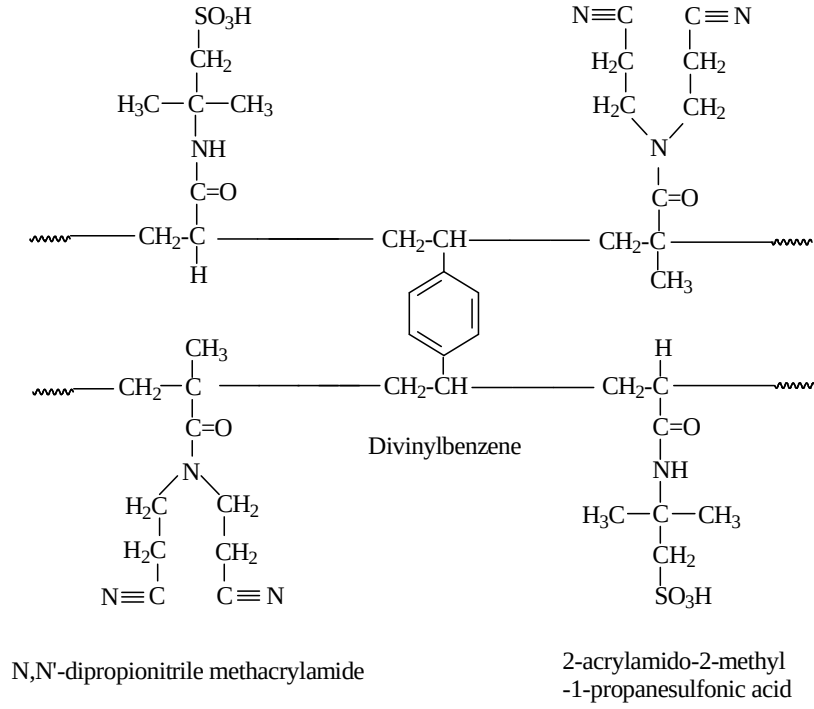
Cr tayini için Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Kullanılan dalga boyu: 357.9 nm, yarık genişliği 0.7 nm, lamba akımı: 25 mA dir. Asetilen/hava akış hızı: 2/17 L/dak dır. Tüm pH ölçümleri için WTW pH 315i pH elektrodu kullanıldı. Reçinenin FTIR spektrumu PerkinElmer Spectrum 400 FTIR Spektrometresi ile alındı. Elementel analizler Leco CHNSO-932 ile gerçekleştirildi. Polimerin morfolojisi ise Leo 440 model SEM ile yapıldı.

4.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. 1000 mg/L Cr(III) ve Cr(VI) sırasıyla $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'den hazırlandı. Çalışılan metal çözeltileri stok çözeltilerin uygun oranda seyreltilmesiyle hazırlandı. pH 1-2 için seyreltik HCl ve seyreltik NaOH tampon çözeltisi kullanıldı. pH 3-6 için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$ ve pH 8 için NH_3/HCl kullanıldı. N,N'-dipropiyonitril metakrilamit Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde literatüre göre sentezlenmiştir [16]. 2-Akrilamido-2-metil-1-propansülfonikasit (Merck, %99) daha ileri saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı. 2-2'-Azobisisobutironitril(AIBN) kloroform ve metanolden yeniden kristallendirildi. Çapraz bağlı divinilbenzen alındığı gibi kullanıldı.

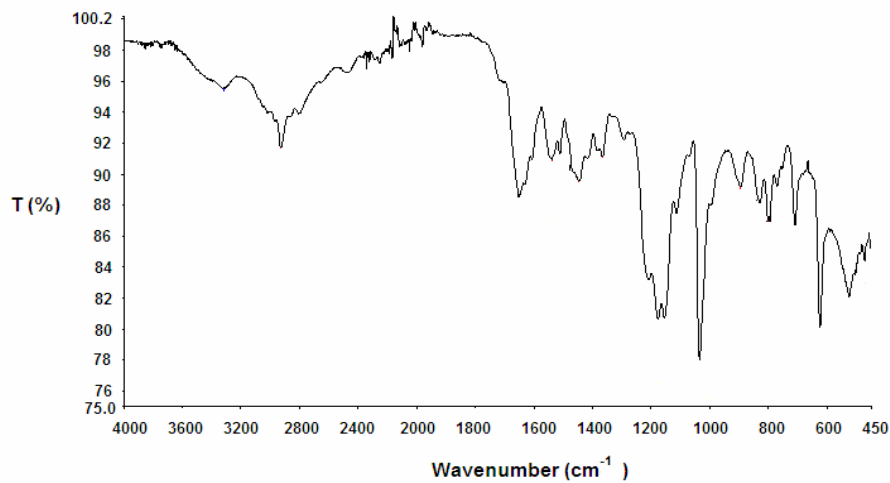
4.3. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi

Poli (DPMAAm-co-DVB-co-AMPS) reçinesinin sentezi Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapıldı. Poli (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin sentezi dimetilformamit çözeltisi içinde radikal başlatıcı ile gerçekleştirilmiştir. DPMAAm (1.09 g, 6.0 mmol), AMPS (0.41 g, 2.0 mmol), çapraz bağlayıcı reaktif, DVB (0.26 g, 2.0 mmol), ve başlatıcı, AIBN (0.018g, 0.1mmol) polimerizasyon balonuna ilave edildi. Çözelti içerisinde yaklaşık 10 dak boyunca azot gazı geçirildi ve reaksiyon karışımı bir yağ banyosu içinde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve yavaşça süzüldü. Dietil eter ile yıkandı ve sabit bir ağırlık elde edilinceye kadar 50°C 'de vakum altında kurutuldu. Monomerin polimere dönüşümü gravimetrik olarak belirlendi (% 80 verim). Şelat yapıcı reçinenin yapısı şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Şelat yapıcı reçinenin yapısı

Şelat yapıcı reçinenin FTIR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. FTIR spektrumu (KBR pelet), cm^{-1} : 3320(ν_{NH}), 3050(ν_{CH} aromatik halkaya ait), 2980, 2927 and 2860 (CH_3 ve CH_2 deki $\nu_{\text{a C-H}}$ ve $\nu_{\text{s C-H}}$), 2245 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1651 ($\nu_{\text{N-C=O}}$), 1446 ($-\text{N-C=O}$ ’a ait $\nu_{\text{C-N}}$), 1600, 1538, 1480 (aromatik halkaya ait $\nu_{\text{C=C}}$), 1380, 1365 (CH_3 ‘e ait ν_{a} ve ν_{s}), 1034 (ν_{SO}), 799, 623 (DVB’nin aromatik halkasına ait düzlem dışı eğilme titreşimleri, ν_{CH} ve $\nu_{\text{C=C}}$).



Şekil 4.2. Şelat yapıcı reçinenin FTIR spektrumu

Poli (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir: (%) Bulunan: C, 61,36; H, 6,98; O, 14,52; N, 10,76; S, 6,38; Hesaplanan (%): C, 61,55; H, 6,95; O, 14,44; N, 10,81; S, 6,25. Bu sonuçlar deneysel ve teorik değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir

4.4. Cr³⁺ ‘ün Tayini için Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi

40 µg Cr³⁺ içeren 25 mL’lik model çözeltinin pH’ı, 2’ye ayarlandı. Kolon önce pH 2 çözeltisi ile şartlandırıldı ve ardından model çözeltiler kolondan 6 mL/dk akış hızında geçirildi. Reçine üzerinde tutunan Cr³⁺ iyonları 10 mL 1.5 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elüattaki Cr derişimi FAAS kullanarak belirlendi.

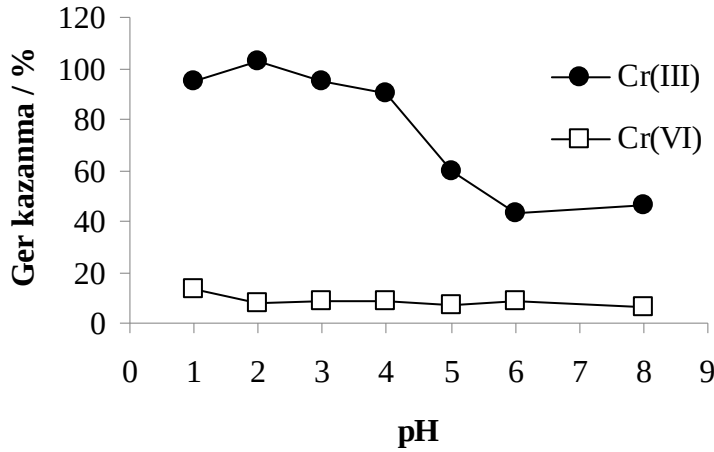
4.5. Toplam Krom Derişiminin Tayini

Toplam krom miktarını belirlemek için farklı miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) içeren model çözeltiler hazırlandı. Model çözeltideki Cr(VI) iyonlarının Cr(III)’e indirgenmesi literatürde verilen yöntemle göre yapıldı [15].

40 µg Cr(III) ve 40 µg Cr(VI) içeren 80 mL örnek çözeltisine 2 mL 2 M HCl ve sonra 1 mL %5 (w/v)’lik HONH₂HCl eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 45 dakika bekletildi. Cr(VI), Cr(III)’e indirgendikten sonra, pH 2’ye ayarlandı ve çözeltinin hacmi saf suyla 100 mL’ye tamamlandı. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı ve toplam krom derişimi FAAS ile tayin edildi. Cr(VI) derişimi, toplam Cr derişiminden Cr(III) derişimi çıkarılarak hesaplandı.

4.6. pH Etkisi

Cr(III) ve Cr(VI)’nın geri kazanma değerlerine pH’nın etkisi, türlerden birini içeren model çözeltiler kullanılarak çalışıldı. Çözeltinin pH’sı 1–8 aralığında uygun tampon çözelti kullanılarak ayarlandı. Kolonda tutunan iyonlar 10 mL 2 M HNO₃ ile elüe edildi. Elüattaki Cr(III) ve Cr(VI) derişimleri FAAS kullanarak belirlendi. Şekil 4.3. Cr(III) ve Cr(VI)’nın geri kazanma değerlerine pH’nın etkisini göstermektedir. Cr(VI)’nın pH 1–3 aralığında geri kazanma değeri oldukça düşük olmasına rağmen, Cr(III) için geri kazanma değerleri kantitatifdir (≥ % 95). Bu sonuçlara göre, optimum pH 2 olarak seçildi. Cr(VI) için geri kazanma değeri pH 2’de % 8’dir.



Şekil 4.3. Cr^{3+} ve Cr^{6+} 'nın Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi

4.7. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisi

Şelat yapıcı reçine üzerine adsorbe olan Cr(III) 'ün elüsyonu için elüent olarak farklı derişimlerde HCl and HNO_3 (0.5-2 M) kullanıldı. Kantitatif geri kazanma değerleri 10 mL 1.5 M HCl , 2 M HCl , kullanılarak elde edildi. Daha sonraki çalışmalarda düşük asit derişimi ve hacminden dolayı 10 mL 1.5 M HCl kullanıldı.

4.8. Örnek Akış Hızının Etkisi

Optimum şartlar altında (pH 2, elüent: 10 mL 1.5 M HCl) örnek çözeltisinin akış hızının etkisi çalışıldı. Örnek çözeltinin akış hızı 4–14 mL/dk arasında tarandı. Cr(III) , 8 mL/dak akış hızına kadar kantitatif olarak geri kazanıldı. İlerleyen deneylerde optimum örnek akış hızı olarak 6 mL/dk tercih edildi

4.9. Örnek Hacminin Etkisi

Şelat yapıcı polimer üzerinde tutunan Cr(III) 'ün geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi çalışıldı. Bu amaçla optimum şartlarda 50–1500 mL hacimli model çözeltiler kolondan geçirildi. Tüm hacimlerde Cr(III) 'ün geri kazanma değeri kantitatifdir. Bu çalışmada, elüent hacmi 10 mL olduğu için 1000 mL örnek hacmi için zenginleştirme faktörü 150'dir.

4.10. Girişim Yapan İyonların Etkisi

Cr(III) tayinine gerçek örneklerde bulunabilecek çeşitli iyonların etkisi çalışıldı. 40 μg Cr(III) içeren 25 mL çözeltiye tek tek farklı derişimlerde girişim yapıcı iyonlar eklendi ve önerilen metot uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1.'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, yüksek

derişimlerde alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin Cr^{3+} ’ün geri kazanma değerine önemli bir etkisi yoktur.

Table 4.1 Effect of coexisting ions on the recoveries of chromium(III).

Interfering ion	Salt	Concentration, mg L^{-1}	$R \pm s (\%)$
Na^+	NaCl	1500	92 ± 2
K^+	KCl	1500	96 ± 2
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	100	91 ± 1
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	100	94 ± 2
Cl^-	NaCl	1000	97 ± 2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	250	90 ± 1
NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	250	89 ± 1
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	250	93 ± 3
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	10	81 ± 2
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	10	104 ± 2
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	10	102 ± 4
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	10	104 ± 2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	10	106 ± 3
Zn^{2+}	Zn powder	10	105 ± 2
Ni^{2+}	Ni powder	10	100 ± 1
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	10	106 ± 3

4.11. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı

Yöntemin gözlenebilme sınırı değerini bulmak için optimum şartlarda 25 mL’lik kör çözelti ($n=10$) kolondan geçirildi. $3s/b$ ’e göre hesaplanan gözlenebilme sınırı değeri $1.11 \mu\text{g/L}$ ’dir. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 150 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı. Yöntemin kesinliği için optimum şartlarda ($40 \mu\text{g Cr}^{3+}$, pH 2, örnek akış hızı: 6 mL/dk) ardışık 10 çevrim yapıldı ve Cr^{3+} için geri kazanma değeri $\% 98 \pm 2$ bulundu.

4.12. Adsorpsiyon Kapasitesi

Polimer üzerinde adsorbe olan Cr(III) derişimi (mg/g), çözeltideki Cr(III) derişiminin fonksiyonu (mg/L) olarak araştırıldı. 10–950 mg/L’lik artan derişimlerde Cr(III) içeren 25 mL’lik sulu çözeltilerin pH sı 2’ye getirildi ve geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yöntemi uygulandı. Cr(III) için, polimerin adsorpsiyon kapasitesi (n_m), Langmuir eşitliğinden

$$\text{hesaplandı } \frac{C}{n} = \frac{1}{n_m K} + \left(\frac{1}{n_m} \right) \times C$$

Adsorpsiyon kapasitesi (n_m) ve bağlanma denge sabiti (K), en küçük kareler metoduyla elde edilen regresyon eşitliğinin eğim ve kayma değerlerinden hesaplandı Cr(III) için şelat yapıcı polimerin adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma denge sabiti sırasıyla 12.1 mg/g ve 0.218 L/mg olarak hesaplandı.

4.13. Yöntemin Doğruluğu ve Uygulaması

Cr(III) ve Cr(VI)’nın türlemesi için şelat yapıcı polimer kullanarak geliştirilen zenginleştirme yöntemi, su ve gıda örneklerine uygulandı. Bu amaçla değişen miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI), 100 ve 250 mL’lik su örneklerine ilave edildi. Zenginleştirme yöntemi uygulanarak Cr(III) ve toplam Cr derişimleri belirlendi. Cr(VI) derişimi, toplam Cr derişiminden, Cr(III) derişimi çıkarılarak hesaplandı. Gıda ve su örneklerindeki Cr derişimleri Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de gösterilmektedir. Su örneklerindeki Cr(III), Cr(VI), ve toplam kromun geri kazanma değerleri %90-104 bulundu. Önerilen metodun doğruluğu sertifikalı referans maddedeki (TMDA 70, SRM 1568a) toplam krom tayini yapılarak kontrol edidi. Bulunan değerler sertifikalı değerle iyi bir uyum içindedir (Tablo 4.4).

Tablo 4.2. Su Örneklerinde Cr Türlemesi (Örnek hacmi:100 and 250 ml, son çözelti hacmi: 10 mL).

Örnek	Son hacim için eklenen, mg L ⁻¹		Bulunan ^a , mg L ⁻¹		Toplam ^a , mg L ⁻¹	Geri kazanma, %		
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI) ^b		Cr(III)	Cr(VI)	Toplam
Saf su	4.0	-	3.99 ± 0.07	-	-	100		
	3.0	1.0	2.98 ± 0.01	1.03 ± 0.01	4.01 ± 0.01	99	103	100
	1.0	3.0	1.07 ± 0.08	2.91 ± 0.08	3.98 ± 0.03	107	97	100
	2.0	2.0	2.04 ± 0.17	1.92 ± 0.18	3.96 ± 0.06	102	96	99
	-	4.0	-	3.92 ± 0.18	-		98	
Çeşme suyu	-	-	< GS	< GS	< GS			
	1.0	2.0	0.99 ± 0.10	2.07 ± 0.15	3.07 ± 0.11	99	104	102
	2.0	1.0	2.04 ± 0.15	0.98 ± 0.17	3.02 ± 0.09	102	98	101
Irmak suyu	-	-	0.57 ± 0.05	< DL	0.57 ± 0.05			
	2.0	2.0	2.50 ± 0.12	2.07 ± 0.24	4.57 ± 0.21	97	104	100
Kuyu suyu	-	-	< GS	< GS	< GS			
	2.0	2.0	2.02 ± 0.17	1.81 ± 0.34	3.83 ± 0.30	101	90	96
Atık su ^c	-	-	< GS	< GS	< GS			
	2.0	2.0	1.95 ± 0.08	2.09 ± 0.12	4.04 ± 0.09	98	105	101
	2.0	4.0	2.01 ± 0.06	4.00 ± 0.06	6.01 ± 0.02	100	100	100

Atık su ^d	-	-	0.79 ± 0.04	1.89 ± 0.07	2.68 ± 0.06			
	2.0	-	2.76 ± 0.03	-	-	99		
	-	2.0	-	-	4.72 ± 0.02			102
	4.0	-	4.74 ± 0.05	-	-	99		
	-	4.0	-	-	6.65 ± 0.06			100
	2.0	4.0	2.76 ± 0.03	6.07 ± 0.04	8.83 ± 0.02	99	105	103

^a $\bar{x} \pm s$, n=3.

^b Hesaplanan değer.

^c It contains 2500 mg L⁻¹ Cu

^d It was 25-fold diluted.

Tablo 4.3. Gıda örneklerinde Cr tayini (örnek miktarı: 0.5 g).

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$		Bulunan ^a , $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri kazanma, %
	Cr(III)	Cr(VI)	Toplam Cr	
Elma	-	-	< GS	-
	40	40	80.5 ± 0.6	101
Maydanoz	-	-	< GS	-
	40	40	80.3 ± 0.6	100
Buğday	-	-	< GS	-
	40	40	78.6 ± 1.4	98
Kabak	-	-	< GS	-
	40	40	80.2 ± 1.7	100
Ayva	-	-	< GS	-
	40	40	72.5 ± 1.1	91

^a $\bar{x} \pm s$, n=3

Tablo 4.4. Sertifikalı referans maddelerde toplam Cr tayini (örnek hacmi: 50 mL).

	TMDA-70 fortified lake water		GK, %	SRM 1568a rice flour		GK, %
	Sertificali ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan ^b , $\mu\text{g L}^{-1}$		Eklenen ^c , mg L^{-1}	Bulunan ^b , mg L^{-1}	
Total Cr	389 ± 2.3	386 ± 7	99	4.0	3.9 ± 0.1	98

^a $\bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$.

^b $\bar{x} \pm s$, n=3.

^c Sertifikalı değil. 2.0 mg L^{-1} of Cr(III) ve 2.0 mg L^{-1} of Cr(VI) sRM çözeltisine ilave edildi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Projemiz amacına ulaşmıştır. Projeden elde edilen sonuçlar Journal of the Brazilian Chemical Society 24(5) 856-864, 2013’de basılmıştır. Proje ekibinde yer alan Gökhan Çimen’in YL tez

konusu olan bu çalışma, öğrenci tarafından tamamlanmış, fakat kendisi YL'ını bırakmıştır. Bu nedenle proje tez olarak sunulamamıştır.

6. KAYNAKLAR

- 1.Oymak, T., 2003. Silikajel–Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Paladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- 2.Büyükbaş H., 2004. Amberlite XAD 1180–PAN Şelat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- 3.Livkebabcı A., 2007. N-Benzoil-N-Fenilhidroksilamin Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu(II) ve Fe(III) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- 4.Tokalioğlu Ş., 1997.Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- 5.Tunçeli, A., Türker, AR., 2002. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Water After Preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone Complex on Amberlite XAD-16 Resin and Determination by FAAS, **Talanta**, **57**: 1199-1204.
6. Filik, H., 2002. Preconcentration and Speciation of Chromium(III) in Waters by Using 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent, **Microchimica Acta**, **140**: 205-210.
- 7.Pettine, M., Capri, S., 2005. Digestion Treatments and Risks of Cr(III)-Cr(VI) Interconversions During Cr(VI) Determination in Soils and Sediments- a Review, **Analytica Chimica Acta**, **540**: 231-238,
8. Camel, V., 2003. Solid Phase Extraction of Trace Elements, **Spectrochimica Acta Part B**, **58**: 1177-1233, .
9. Tokalioğlu, Ş., Kartal Ş., Elçi, L., 1994. Determination of Copper, Cadmium, Lead and Bismuth in High-Purity Zinc Metal Samples by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration using Amberlite XAD-1180 Resin, **Analytical Science**, **10**: 779-782,
10. Krishna, P.G., Gladis, J.M., Rambabu,U., Rao,T.P., Naidu, GRK., 2004. Preconcentrative Separation of Chromium(VI) Species from Chromium(III) by Coprecipitation of its Ethyl Xanthate Complex onto Naphthalene, **Talanta**, **63**: 541-546.

11. Gode, F., Pehlivan, E., 2003. A Comparative Study of Two Chelating Ion-Exchange Resins for the Removal of Chromium(III) from Aqueous Solution, **Journal of Hazardous Materials**, **100**: 231-243.
12. Yalçın, S., Apak, R., 2004. Chromium(III,VI) Speciation Analysis with Preconcentration on a Maleic acid-functionalized XAD Sorbent, **Analytica Chimica Acta**, **505**: 25-35.
13. Doğutan, M., Filik, H., Tor, İ., 2003. Preconcentration and Speciation of Chromium using a Melamine based Polymeric Sequestering Succinic acid Resin: Its Application for Cr(VI) and Cr(III) Determination in Wastewater, **Talanta**, **59**: 1053-1060.
14. Tokaloğlu, Ş., Arsav, S., Delibaş, A., Soykan, C., 2009. Indirect speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin, **Analytica Chimica Acta**, **645**: 36-41
15. Sarica, D.Y., Türker, A.R., Erol, E., 2006. On-line Speciation and Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Drinking and Waste Water Samples by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Coupled with Atomic Absorption Spectrometry, **Journal of Separation Science**, **29**: 1600-1606.
16. Pınar Akkaş Kavaklı, Cengiz Uzun, Olgun Güven, 2004. Synthesis, characterization and amidoximation of a novel polymer: poly(*N,N'*-dipropionitrile acrylamide), **Reactive and Functional Polymers**, **61**, 25-254.