

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

Yüksek Lisans Tezi

**YENİ BİR ADSORBAN KULLANILARAK KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE KROM TÜRLEMESİ**

Dilara DEMİR

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER**

**EYLÜL 2012
YOZGAT**

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

Yüksek Lisans Tezi

**YENİ BİR ADSORBAN KULLANILARAK KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE KROM TÜRLEMESİ**

Dilara DEMİR

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından I.F.F/2011-34 kodu ile desteklenmiştir**

EYLÜL 2012

YOZGAT

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010018 numaralı öğrencisi Dilara DEMİR'in hazırladığı "Yeni bir adsorban kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile krom türlemesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç Dr. Ramazan COŞKUN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 14/9/2012 tarih ve 10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

14/9/2012

Enstitü Müdürü
Doç. Dr. Hidayet ÖZGENÇ
(Ünvanı Adı Soyadı)
Bozok Üniversitesi
Fen Bil.Enst.Müdürü

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalıŐmalarım sűresince destek ve yardımlarını esirgemeyen, çalıŐkanlıđını ve bilimselliğini daima örnek almak isteyeceğim danıŐman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER'e,

ÇalıŐmalarım sırasında deđerli yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŐ ve Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŐKUN'a, Erciyes Őniversitesi Eczacılık Fakűltesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndan Yrd. Doç. Dr. Vedat YILMAZ ve Erciyes Őniversitesi Fen Fakűltesi Kimya Blűmű'nden ArŐ. Gör. Serkan ŐAHAN'a,

Her zaman gösterdikleri sabır ve destek için Sevgili Aileme en içten dileklerimle teŐekkűr ederim.

YENİ BİR ADSORBAN KULLANILARAK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE KROM TÜRLEMESİ

Dilara DEMİR

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi, 2012

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER

ÖZET

Bu çalışmada, Cr(III) ve Cr(VI)'nın türlemesi, ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirildi. Bu amaçla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmak üzere poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri sentezlendi. Sentezlenen kopolimer elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi.

Model çözelti kullanılarak geliştirilen zenginleştirme yönteminin optimum parametreleri pH:2 elüent türü ve derişimi: 4M NH₃, elüent hacmi: 20 mL, örnek akış hızı: 2 mL/dk, elüent akış hızı: 1 mL/dk, örnek hacmi: 150 mL olarak belirlendi. Metodun zenginleştirme faktörü 30, gözlenebilme sınırı 2.4 µg/L olarak bulundu. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma denge sabiti sırası ile 80.03 mg/g ve 0.018 L/mg olarak hesaplandı. Geliştirilen yöntem dere suyu ve atık su örneklerine uygulandı. Polimer aynı zamanda geliştirilen yöntemin doğruluk kontrolü için standart referans madde örneğine (SRM) (TMDA-52.3) uygulandı ve kantitatif sonuçlar elde edildi ($R \geq 95\%$).

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, krom türlemesi, kopolimer

USING A NEW ADSORBENT FOR CHROMIUM SPECIATION WITH SOLID PHASE EXTRACTION

Dilara DEMİR

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis, 2012**

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Orhan HAZER

ABSTRACT

In this study, a solid-phase extraction method was developed for Cr(III) and Cr(VI) 's speciation, separation and enrichment. For this purpose, as an adsorbent for use in solid phase extraction poly (1,3-thiazol-2-yl methacrylamide-co-4-vinyl pyridine-co-divinylbenzene) copolymer was synthesized. Synthesized copolymer was characterized by elemental analysis and FT-IR.

Optimum parameters of developed enrichment method using model solution: pH: 2, type and concentration of the eluent: 4M NH₃, eluent volume: 20 mL, sample flow rate: 2 mL/dk, eluent flow rate: 1 mL/dk, sample volume: 150 mL were determined. Method's Enrichment factor 30 and detection limit 2.4 µg/L was founded. Method's adsorption capacity and equilibrium binding constant was calculated 80.03 mg/g and 0.018 L/mg, respectively. The developed method were applied to stream water and waste water samples. At the same time, The polymer was applied to certified reference material (CRM) (TMDA-52.3) sample and quantitative results were obtained ($R \geq 95\%$).

Key Words: Solid phase extraction, chromium speciation, copolymer

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
1.GİRİŞ	1
2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	3
2.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	4
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	7
2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	9
2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme	9
2.1.4. İyon Değişirme ile Zenginleştirme	10
2.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	10
2.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	10
2.1.6.1. Kolon Tekniği	12
2.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği	13
2.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	14
3. KROM VE KROM TÜRLEMESİ	15
3.1. Krom	15
3.2. Krom Maden Yatakları	16
3.3. Türkiyedeki Krom Cevherinin Yörelere Göre Dağılımı.....	17
3.4. Krom Türlemesi	18
3.6. Cr ⁶⁺ ve Cr ³⁺ Türlemesi ile İlgili Çalışmalar	21
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	25

4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları	25
4.1.1. Işın Kaynakları	26
4.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları (OKL, HCL = Hollow Cathode Lamps)	26
4.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	27
4.2.2. Çok Elementli Lambalar	28
4.1.1.4. Yüksek Işımalı Lambalar	29
4.1.1.5. Buhar Boşalım Lambaları	29
4.1.2. Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	33
4.1.3. Monokromatörler	34
4.1.3.1. Prizmalı Monokromatörler	34
4.1.4. Alıcı (Dedektör)	35
4.2. AAS ile İlgili Analitik Terimler	36
4.2.1. Doğruluk	36
4.2.2. Kesinlik	36
4.2.3. Duyarlılık	36
4.2.4. Gözlenebilme Sınırı	36
4.3. AAS' de Hat Genişlikleri	37
4.3.1. Doppler Etkisi	37
4.3.2. Basınç Etkisi	37
4.4. AAS' de Sıcaklık Etkisi	37
4.5. AAS' de Görülen girişimler	38
4.5.1. Kimyasal Girişimler	38

4.5.2. Fiziksel Girişimler.....	39
4.5.3. İyonlaşma Girişimi.....	39
4.5.4. Spektral Girişimler.....	40
4.5.5. Zemin Girişimleri.....	40
4.5.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	40
4.6. AAS ile Nicel Analiz Uygulamaları.....	42
5. MATERYAL.....	44
5.1. Kullanılan Reaktifler.....	44
5.2. Kullanılan Aletler.....	45
5.2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS).....	45
5.2.2. pH metre.....	46
5.2.3. Infrared Spektrometresi.....	46
6. POLİ(1,3-TIAZOL-2-İLMETAKRİLAMİD-KO-4-VİNİL PİRİDİN-KO-DİVİNİL BENZEN) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE KROM TÜRLEMEDE KULLANIMI.....	47
6.1. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi.....	47
6.2. Poli(1,3-Tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinil benzen) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	48
6.3. Poli(1,3 tiazol 2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Krom Türlemede Kullanımı.....	51
6.3.1. Krom İyonları Geri Kazanımı Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi.....	51
6.3.4. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacminin Etkisi.....	52
6.3.2. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi.....	53
6.3.3. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi.....	54
6.3.4. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....	55

6.3.5. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Elüent Türü ve Derişmi'nin Etkisi.....	56
6.3.6. Cr ⁶⁺ 'nın Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi	57
6.3.7. Cr ³⁺ 'ün Cr ⁶⁺ 'ya Yükseltgenmesi	58
6.3.8. Gözlenebilme Sınırı	59
6.3.9. Tekrarlanabilirlik.....	59
6.3.10. Örnek Uygulaması	59
6.3.11. SRM Analizi.....	62
6.3.12. Kapasite Çalışması	63
7. SONUÇ VE YORUM	66
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1: Alev Türleri.....	33
Tablo 5.1: Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	45
Tablo 6.1: 1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin elementel analiz sonuçları .	49
Tablo 6.2: Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin elementel analiz sonuçları	50
Tablo 6.3: Kopolimer bileşim oranları	50
Tablo 6.4: Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri ile krom iyonları geri kazanımı üzerine pH'nın etkisi.....	51
Tablo 6.5: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi	52
Tablo 6.6: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi	53
Tablo 6.7: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı üzerine elüent akış hızının etkisi	54
Tablo 6.8: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi.....	55
Tablo 6.9: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı üzerine elüent türü ve derişiminin etkisi.....	56
Tablo 6.10: Cr ⁶⁺ nın geri kazanımı değerine matriks iyonlarının etkisi	58
Tablo 6.11: Gözlenebilme sınırını (DL).....	59
Tablo 6.12: Yöntemin tekrarlanabilirliği	59
Tablo 6.13: Dere Suyu örneğinde Cr ⁶⁺ tayini ve geri kazanma değerleri	60
Tablo 6.14: Atık Suyu (Giriş) örneğinde Cr ⁶⁺ tayini ve geri kazanma değerleri.....	61
Tablo 6.15: Atık Suyu (Çıkış) örneğinde Cr ⁶⁺ tayini ve geri kazanma değerleri.....	62
Tablo 6.16: SRM analizi	63
Tablo 6.17: Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı Cr ⁶⁺ miktarı.....	63
Tablo 6.18: Cr ⁶⁺ metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları	64
Tablo 7.1: Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler.....	66
Tablo 7.2: Analitik performanslar.....	67
Tablo 7.3: Adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde mevcut değerlerle karşılaştırılması	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Ayırma (a) ve deriştirme (b).....	5
Şekil 2.2: Kolon tekniğinin uygulama basamakları.....	12
Şekil 3.1: Krom Bileşiklerine ait Eh-pH diyagramı	16
Şekil 3.2: Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı	16
Şekil 3.3: XAD-16.....	22
Şekil 4.1: AAS'nin blok diyagramı	26
Şekil 4.2: Oyuk Katot Lambası	27
Şekil 4.3: Elektrotsuz Boşalım Lambası (ELD)	28
Şekil 4.4: Çok Elementli Lamba.....	29
Şekil 4.5: Buhar Boşalım Lambası	29
Şekil 4.6: Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	31
Şekil 4.7: Bir Laminar Akışlı Bek	32
Şekil 4.8: (a)Optik ağılı monokromatör ve (b)Bunsen prizmalı monokromatör	35
Şekil 4.9: Emisyon hattının şekline akımın etkisi	42
Şekil 4.10: Standart Ekleme Yöntemi	43
Şekil 5.1: Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	45
Şekil 5.2: Consort C931 marka dijital pH metre	46
Şekil 5.3: Perkin Elmer 400 FT-IR spektrometresi	46
Şekil 6.1: 1,3-tiazol-2-il metakrilamid monomeri sentez reaksiyonu.....	47
Şekil 6.2: Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinil benzen) kopolimerinin sentez reaksiyonu	48
Şekil 6.3: 1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 6.4: Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin FT-IR spektrumu	50

Şekil 6.5: Krom iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine pH'nın etkisi.....	52
Şekil 6.6: Cr ⁶⁺ 'nın geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi.....	53
Şekil 6.7: Cr ⁶⁺ 'nın geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi.....	54
Şekil 6.8: Cr ⁶⁺ 'nın geri kazanımı üzerine elüent akış hızının etkisi	55
Şekil. 6.9: Cr ⁶⁺ 'nın geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi	56
Şekil 6.10: Cr ⁶⁺ 'nın geri kazanımı üzerine elüent türünün ve derişiminin etkisi	57
Şekil 6.12: Yozgat Atık Su Arıtma girişı su örneği.....	60
Şekil 6.13: Yozgat Atık Su Arıtma Bölgesi.....	61
Şekil 6.14: Yozgat Atık Su Arıtma çıkışı su örneği	62
Şekil 6.15: Cr ⁶⁺ iyonunun adsorpsiyon izotermi	64
Şekil 6.16: Cr ⁶⁺ iyonu için Langmuir doğrusu	65
Şekil 7.1: Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen).....	66

1.GİRİŞ

Krom sulu sistemler içerisinde Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere farklı oksidasyon basamağında bulunur. Canlı organizmalarda eser düzeyde Cr(III) gereklidir. Örneğin, insan vücudunda glukoz tolerans faktörünün ayarlanmasında önemli bir rolü vardır. Buna karşın Cr(VI) toksik ve kanserojendir. Bu farklılık metal türlerinin kalitatif ve kantitatif tayinin analitik kimyadaki önemini arttırmıştır.

Kromun bulunduğu atık sulardan arıtılması ve geri kazanılması adına son yıllarda birçok yöntem geliştirilmiştir. Özellikle farklı oksidasyon basamaklarında bulunmasından ve bunların toksisitelerinin de farklı oluşundan krom, türleme analizi en çok çalışılan elementlerden biridir. Atomik spektroskopik analiz teknikleri AAS, ICP-AES gibi, sadece toplam krom analizine imkan vermektedirler. Bu sebeple türleme analizini mümkün kılan kromatografik çalışmalara ağırlık verilmiştir [1].

Ultra-eser düzeydeki çevresel kirleticilerin denetlenmesi için etkili bir önderiştirme gerekiyor. Eser düzeydeki analitin doğal sulardan ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde katı faz ekstraksiyonu (SPE) en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Çünkü katı faz ekstraksiyonu; yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek geri kazanım, düşük maliyet, az organik çözücü kullanımı, farklı tayin teknikleri ile kombine olabilmesi ve online veya offline seçenekler içermesi gibi avantajlara sahiptir [2]. Ağır metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, adsorban olarak zeolit [3,4], talaş tozu [5,6], kömür külü [7] gibi birçok doğal ve amberlite-XAD türleri [8-11], slikajel [12,13] gibi ticari yapay adsorbanlar kullanılmaktadır.

Türleme, analizi yapılacak örneklerde bulunan elementlerin, çeşitli şekillerde tanınmalarını içeren kavramdır [14]. Türleme analizinin başarısı seçicilik ve duyarlılık (hassaslık) olmak üzere başlıca iki faktöre bağlıdır. Gelişmiş teknikler, özellikle kromatografik ve birleştirilmiş on-line tekniklerin kullanımı ile bu iki faktör de sağlanmaktadır. Metallerin türleme yöntemleri en güncel analitik kimya araştırmalarının konusunu oluşturmaktadır. Son zamanlara kadar analitik metodlarla

sadece toplam madde miktarları veriliyordu. Günümüzde ise analitik kimyada türleme analizi, maddelerin (elementlerin) hem hangi kimyasal formda olduklarını hem de bunların miktarlarını saptamaktır [1].

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon yönteminde kolon dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri sentezlendi. Sentezlenen kopolimer Cr^{3+} ve Cr^{6+} iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanıldı. Kopolimer üzerinde adsorblanan Cr^{6+} iyonları 4M NH_3 ile elüe edildi. Elüe edilen Cr^{6+} iyonları F-AAS ile tayin edildi. Geliştirilen bu yöntemde pH, elüent türü, elüent hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi incelendi. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı, kesinlik ve tekrarlanabilirlik değerleri bulundu. Nihai olarak örnek analizleri ve standart referans madde (SRM) analizleri yapıldı.

2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Son yıllarda analitik kimyanın en önemli dalı haline gelen eser element analizleri, hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerinde etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri, doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini ve bunun gibi birçok değişik alandaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır [15].

Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgi de sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir.

“Eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde derişim göstermiştir. 1940’lardan önce % $10^{-1} - 10^{-2}$, seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % $10^{-3} - 10^{-5}$, 1965’lerde ise % $10^{-6} - 10^{-8}$ eser derişim olarak belirtilmiştir. İlk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım sekline göre ise % $10^{-2} - 10^{-6}$ derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ultra eser olarak bilinmektedir [16].

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilirler. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır [16,17].

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır:

- 1- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
- 2- Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
- 3- Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
- 4- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamaktır [18,19].

Doğrudan analiz, tayin basamağından önce örnek ön muamelesini içeren analitik işlemlerin, genellikle zaman alıcı olmasından ve ekstra kimyasal ve cam malzemenin sisteme girmesiyle kirlilik riskini arttırmasından dolayı tercih edilmektedir. Ancak eser elementlerin buldukları düzeyler genellikle pek çok enstrümental tekniğin gözlenebilme sınırının altındadır ve bunların doğrudan tayini her zaman mümkün olmayabilir. Deniz suyu ve diğer tuzlu ortamlarda bazı elementlerin kantitatif tayini, klorür ve sodyum gibi girişim yapma potansiyeline sahip elementlerin varlığında daha da zorlaşmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, sulardaki eser elementlerin tayin basamağından önce deriştirilmesi ve aynı zamanda girişim yapabilecek elementlerin uzaklaştırılması için birçok ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir.

İdeal zenginleştirme metodu birçok üstün özelliğe sahip olmalıdır, en önemlisi ilgili element için yüksek zenginleştirme faktörü ve girişim yapan elementlere nazaran düşük kirlilik faktörü içermesidir. Metot ayrıca basit olmalı, örneğin kirlenme riskini minimum yapmak için mümkün olduğunca az basamak ve az reaktif gerektirmelidir [17].

2.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar [15,17,22];

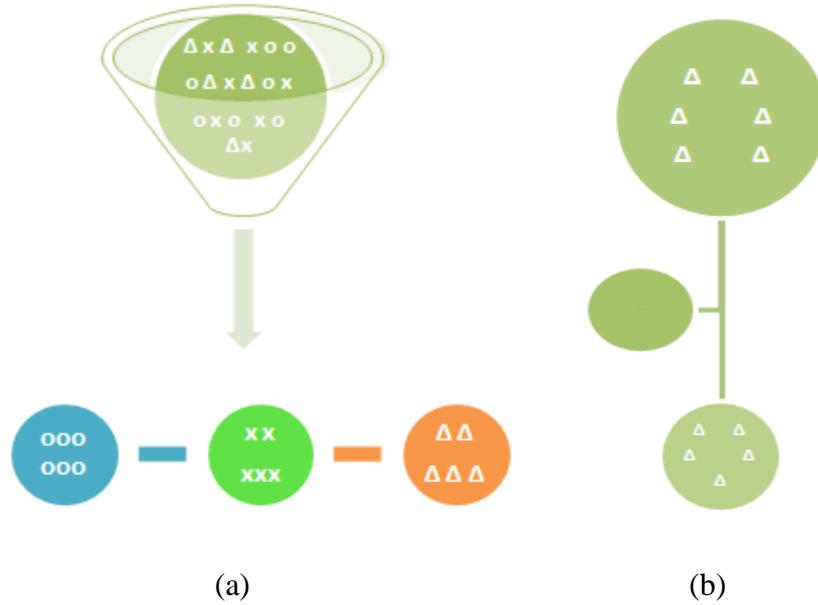
Makro–mikro ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.

Mikro–makro ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.

Mikro–mikro ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser analizde ilk uygulama pek kullanılmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır.

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp değiştirilir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken değiştirme işlemi ile bileşenin derişimi artmıştır.



Şekil 2.1. Ayırma (a) ve derişirme (b)

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [17]:

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

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi “geri kazanma verimi”dir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%R_A = \frac{Q_A}{Q_A^0} \times 100 \quad [2.1]$$

Burada

Q_A^0 : Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı,

Q_A : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95’lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimi olarak kabul edilir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır ($R_{T/M}$) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T / Q_T^0}{Q_M / Q_M^0} \quad [2.2]$$

Burada: M matriksi, T ise söz konusu elementi göstermek üzere;

Q_T^0 ve Q_M^0 : Numunedeki T ve M miktarı,

Q_T ve Q_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır [21].

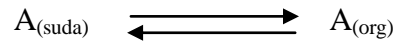
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçmesi işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür [14].

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: *Dağılma katsayıları* ve *dağılma oranı*. Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir [18].

Dağılma katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi organik bir çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:

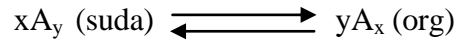


Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}} \quad [2.3]$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözültideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar derişimler de kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözültideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[\text{A}_x]_{\text{org}}^y}{[\text{A}_y]_{\text{suda}}^x} \quad [2.4]$$

Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişimlerinin oranı olarak tanımlanır. Eşitlikte belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar derişimleridir.

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{suda}}} \quad [2.5]$$

Kısaca dağılma katsayısı, türün molar derişimlerinin bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar derişimlerin bir oranıdır [17].

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisi ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. İkinci uygulama ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler.

Ekstraksiyon işleminde seçicilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır [18].

Á. Béni ve arkadaşları sulardaki Cr(VI) türlemesi için sıvı-sıvı ekstraksiyon kullanmışlar ve GFAAS ile tayin etmişlerdir [23].

2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme yöntemlerinin elementlerin ayrılmasında kullanılması sulu çözeltilerde bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. İnorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak, eserlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanması sağlanır. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla

eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Çöktürme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır. Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar [18].

A. Duran ve arkadaşları jeolojik ve su örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi için İterbiyum (III) hidroksit ile yeni bir birlikte çöktürme yöntemi oluşturmuşlardır [24].

2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri (anodik sıyırma voltametri gibi) de yaygın olarak kullanılır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve örneğin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücreğine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [20].

Y. Yoon ve arkadaşları Jeju Adası yeraltı suyu örneklerindeki trityum belirlenmesi için geliştirme ve doğrulama ile Ni-Ni elektrolitik zenginleştirme yöntemi oluşturmuşlardır [25].

2.1.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli zltileri kk bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan bu eser elementler daha kk hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [18].

I. A.M. Wormsa, K. J. Wilkinson evre örneklerinde uygulanabilir bir iyon değiştirme tekniği kullanarak Ni²⁺ iyonunu tayin etmişlerdir [26].

2.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak iki Şekilde yapılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir [18].

Fujii T. ve arkadaşları krom izotop oranının termal iyonizasyon

ktle spektrometresi ile ölçümü için toplam uçurma tekniği uygulaması kullanmışlardır [27].

2.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerine toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu yerine katı faz

ekstraksiyonu eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntem sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre birçok önemli üstünlükleri vardır. Bunlar;

Katı faz ekstraksiyonu kolonda yapıldığında, analiz yapılacak örnek çözeltisi katı faz ekstraksiyonu kolon boyunca hızlıca geçirilebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Bunun aksine, basit sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon sıvısının eklenmesi, çalkalanması, emülsiyonun ayrılmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması gibi elle yapılan önemli işlem basamakları içerir.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik (çoğunlukla) ve organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.
- Katı faz ekstraksiyon yönteminin diğer bir üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Halbuki sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı faz her defasında yenilenmelidir.
- Katı faz ekstraksiyon yöntemi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.
- Ayrıca, katı faz ekstraksiyon işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla birleştirilmektedir. Bu nedenle zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlanmaktadır.

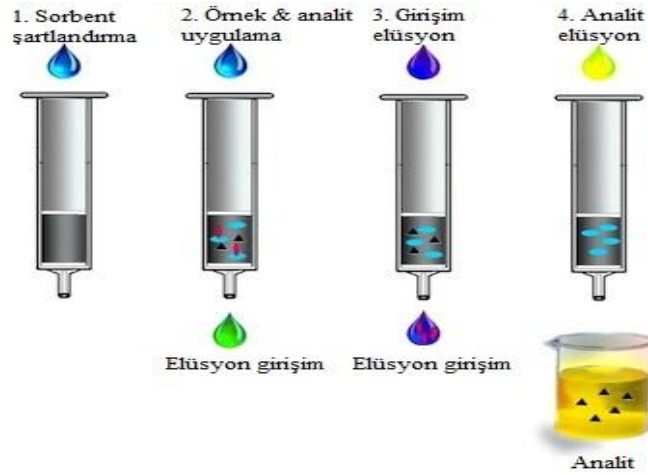
Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağılıdır. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına bağılıdır.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir [20].

Kagaya S. ve ark. karboksimetilat pentaetilenhekzamin bir sabitleyici şelat reçine kullanarak katı faz ekstraksiyon ile su örneklerinde eser element ayırma ve zenginleştirme için bir yöntem çalışmışlardır [28].

2.1.6.1. Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyonunda en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmesinde genellikle 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, çoğunlukla tayin edilecek türün derişimine bağlıdır. Genellikle kullanılan örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir. Bir kolon tekniği Şekil 2.2'de görülen basamaklardan oluşur [17].



Şekil 2.2. Kolon tekniğinin uygulama basamakları [29]

Bu basamaklar; yıkama-şartlandırma, katı fazı analit ile yükleme, yıkama, elüsyon başlıkları altında toplanır.

a) Yıkama ve Şartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir çözücü ile yıkanarak saflaştırılması gerekir. Daha sonra analit çözeltisinin çözücüsü ile katı faz uzun bir müddet beraber bekletilerek katı fazın çözücüsü ile doyurulması gerekir. Böylece analit ile katı faz en yüksek oranda temas yüzeyine sahip olur.

b) Yükleme

Eser elementlerin katı adsorban üzerinde fiziksel ya da kimyasal kuvvetlerle tutunması işlemidir. Bu işlemin kantitatif olması beklenir. Kantitatif tutunma için birkaç deneysel parametre optimize edilir.

c) Yıkama

Analitin katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan ve analizi etkileyebilecek matriks bileşenleri analitin katı fazdan ayırmayacak bir çözücü ile yıkanarak saflaştırma yapılır.

d) Elüsyon

Analitin, katı fazdan uygun bir elüent çözeltisi ile ayrılması ve küçük bir hacimde toplanması işlemidir.

5.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilebilir [17].

Demirbaş A. ve arkadaşları batch tekniği kullanılarak Amberlite IR-120 sentetik sülfonatlı reçine üzerine Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), ve Cd(II) farklı pH ve sıcaklıkta adsorpsiyonunu incelemişlerdir [30].

5.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzölür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır [17].

Rogers K.R. ve ark. hızlı toksisite deneyleri ile yarı-geçirgen bir zar kullanılarak toksik endüstriyel kimyasalları belirlemek için çalışmışlardır [31].

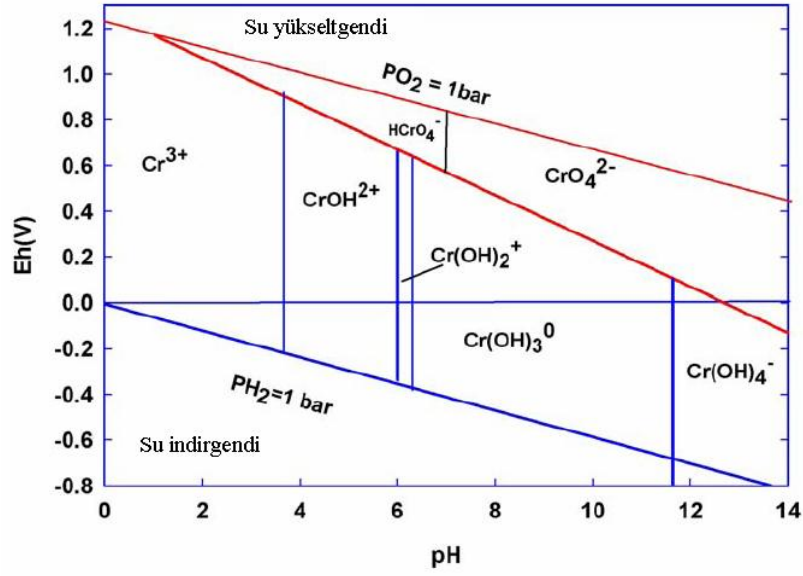
3. KROM VE KROM TÜRLEMESİ

3.1. Krom

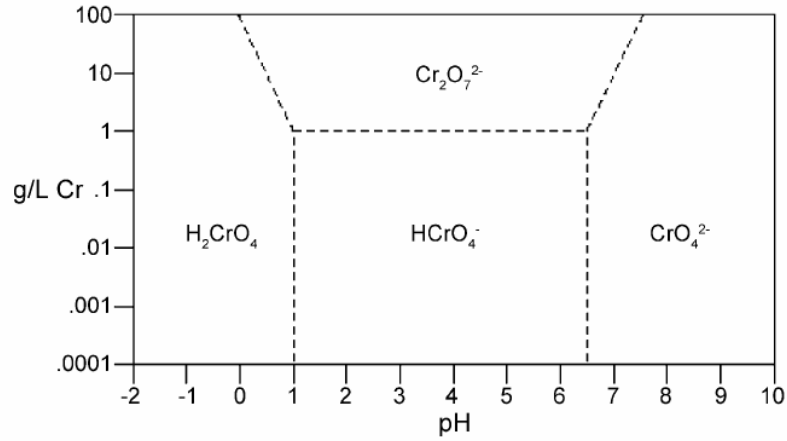
Krom 1797 yılında Sibirya’ da bir maden yatağında Fransız kimyageri Vauquelin tarafından bulundu. Ancak 1854 yılında Bunsen tarafından elde edilebildi. Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha yüksek sıcaklıklarda 1765°C ‘de ergir. Çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijen ile oksitlenmez, parlaklığını korur. Bu metalin bütün tuzları kuvvetli ve renklendirici olduklarından, adı Yunanca’ da renk anlamına gelen chrome’den gelmektedir [32].

Krom metaline doğada sıkça rastlanmaktadır. Farklı yükseltgenme basamaklarında bulunur. Cr(III) ve Cr(VI) yükseltgenme basamakları en kararlı olanlarıdır. Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı redoks potansiyeline, pH’ ya, ortamda bulunan indirgen ve yükseltgen maddelere, redoks reaksiyonlarının kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin ve suda çözünmeyen Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam krom konsantrasyonuna bağlıdır. Kromun en bilinen bileşiği kromittir ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Kromun diğer oksitleri CrO_3 , CrO_5 , Cr_2O_3 ’tür. Bu bileşikler hidroksit veya asitlerle, $Cr(OH)_3$, H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_2$ ve H_3CrO_8 bileşiği oluştururlar [33].

Redoks potansiyeli Eh–pH diyagramı (Şekil 3.1), denge verilerini göstermektedir. Belirli Eh ve pH bölgelerinde bulunan farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları belirtmektedir. İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Cr(III)’dür (Şekil 3.1). Cr(VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. $pH < 3$ olduğu durumda Cr(III) baskındır. $pH > 3,5$ iken Cr(III)’ün hidroliziyle krom(III) hidroksit türleri ($CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$ ve $Cr(OH)_4^-$) oluşur. $Cr(OH)_3^0$ biçimsiz (amorf) çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür. Cr(VI), pH’a bağlı olarak kromik asidin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^-$) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur. H_2CrO_4 $pH < 1$ olduğu durumlarda baskınken; $HCrO_4^-$, $pH 1,0$ ile $6,0$ arasındayken, CrO_4^{2-} ise pH’ın $6,0$ ’dan yüksek olduğu durumlarda baskındır (Şekil 3.2). Dikromat iyonu ($Cr_2O_7^{2-}$), iki tane $HCrO_4^-$ ’dan bir su molekülünün ayrılmasıyla oluşur, krom derişiminin yaklaşık olarak 1 g/L’yi geçtiği durumlarda ortaya çıkar.



Şekil 3.1. Krom Bileşiklerine ait Eh-pH diyagramı



Şekil 3.2. Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı [34]

Krom doğal olarak atmosferdeki emisyonu homojen bir dağılım göstermemektedir. Havadaki en düşük derişimi $0,005 \text{ ng/m}^3$ ile Antartika'da ölçülmüştür. Denizlerde ise genelde $0,1-1 \text{ ng/m}^3$ arasında değişir [7]. Yer kabuğundaki miktarı $100-300 \text{ } \mu\text{g/g}$ arasındadır. Toprakta ise $5-3000 \text{ } \mu\text{g/g}$ arasında bulunur [35].

3.2. Krom Maden Yatakları

Krom yataklarının içinde bulunduğu ultrabazik-bazik kayaç toplulukları köken, jeolojik konum, mineroloji, doku, v.b. özellikleri yönüyle başlıca üç tipe ayrılırlar:

Bushveld tipi maden yatakları, (Güney Afrika), Stilwater (ABD) gibi duyarlı kıtasal bölgelerde (kraton) bulunan stratiform sokulumlara bağlı krom yatakları :Büyük boyutlu, kilometrelerce devamlılık gösteren tabakalı yataklanmalardır. Yapısal olarak büyük bir karmaşıklık sergilemezler. Küçük tane boyulu, düzgün kristal şekilli, Cr/Fe oranı düşük ve yüksek demirli cevher içerirler.

Alpin tipi maden yatakları, Daha çok Alp dağ oluşum kuşakları boyunca görülmeleri nedeniyle Alpin tip diye anılan ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına (ofiyolit istifi) bağlı krom yatakları (podiform tip) :Bunlar mercek veya düzensiz şekilli, genelde küçük boyutlu, karmaşık yapısal ilişkiler sergileyen yataklardır. İri tane boyulu düzensiz kristal şekilli, Cr/Fe oranı yüksek ve yüksek kromlu cevher içerirler.

Ultrabazik-bazik kayaç tipi maden yatakları, Üçüncü tip olarak gruplandırılan; eşmerkezli bir iç düzene sahip konsantrik ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına bağlı krom yatakları: Bunların bugün için ekonomik önemi yoktur. Genellikle Alaska'da görülen bu tip yataklardan üretim yapılmamaktadır. Bununla birlikte ABD'de, bu kromitlerin zenginleştirilmesi testleri ve bunların ekonomikliği konusunda çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Bu tip yataklar genellikle yüksek demirli krom cevheri içerir [1].

3.3. Türkiyedeki Krom Cevherinin Yörelere Göre Dağılımı

Kayseri: Pınarbaşı, Tomarza zuhuru ve yatakları 135 yatak bulunmuş olup 85'i yarma, 50'si de ocak şekline dönüştürülmüştür (% 11,8 - % 50,6 Cr₂O₃). Rezerv; 56.435 ton görünür, 1.012.745 ton muhtemel.

Konya: Çumra (Sudurköy, Küçükören) yatağı, %35 Cr₂O₃, 2.000 ton görünür, 1.000 ton muhtemel rezerv. Malatya: Hekimhan - Bıcır yatağı, %42 Cr₂O₃. Rezerv 29.760 ton görünür, 140.000 ton muhtemel.

Muğla: İl genelinde 129 yatak ve zuhuru. Şu anda 3 ocak çalışıyor, %35 Cr₂O₃, rezerv 70.000 ton.

Sivas: Yıldızeli, Kangal, Divriği, Hafik, Zara, İmranlı, Suşehri yatakları, 250 adet. Bunların 15 kadarı işletilmektedir. %10-48 Cr₂O₃. Rezerv 2,5-3 milyon ton arası.

Tokat: Yeşilyurt, Artova ilçelerinde 30' a yakın ocak var. Artova ilçesi Salur ocağı %20 Cr₂O₃, rezerv 265.000 ton.

Adana (Pozantı, Aladağ): %5-52 Cr₂O₃, Karsantı ocağı. Rezerv 400' e yakın ocak ve zuhurlarda 213 milyon ton görünür.

Antalya: Hurmalı, Küçükçankurtaran, Akbükü (Koztepe) yatakları, %40-44 Cr₂O₃, rezerv bilinmiyor, geçmişte 71.450 ton üretim yapılmış.

Bursa: Orhaneli sahasında 124, Harmancık sahasında 157 olmak üzere 281 ocak var. %10-40 Cr₂O₃. halen 10 ocakta üretim yapılmaktadır. Rezerv 5-6 milyon ton.

Elazığ: İl genelinde 22 adet yatak var. Geçmişte çok üretim yapılmış halen Kapin ve Sari yatakları çalışıyor. %15-35 Cr₂O₃, rezerv 3,5 milyon ton.

Erzincan: Merkez, Refahiye, Ilıç, Kemah, Tercan ve Çayırılı yatakları, %10-54 Cr₂O₃, rezerv 3,5-4 milyon ton.

Erzurum: Kop yöresi %15,7-56,14 Cr₂O₃, rezerv 3,7 milyon ton.

Eskişehir: İl genelinde 250 ocak, %20-48 Cr₂O₃. Halen 5 ocak çalışmakta, rezerv 4,07 milyon ton [32].

3.4. Krom Türlemesi

Biyolojik ve toksikolojik çalışmalardaki gelişmeler, elementlerin farklı oksidasyon basamaklarındaki kimyasal formlarının ve miktarlarının canlılar ve ekolojik yaşam süreci üzerine olan etkilerinin önemini ortaya çıkardı. Ağır metallerin farklı oksidasyon basamaklarındaki türlerinin toksikliği de birbirinden farklıdır. Krom dışında bu şekilde davranan diğer bazı elementler Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, V, metalloidler (B, Si, Se) dir. Bunların canlı organizmalardaki fazlalıkları ya da azlıklarının oranı çok önemlidir [1].

Krom türlemesi 70'li yıllardan beri yoğun bir şekilde araştırılmaya başlandı, o zamandan bu zamana kadar 2000'nin üzerinde türleme çalışması yapıldı. Türleme, analizi yapılacak örneklerde bulunan elementlerin, çeşitli şekillerde tanınmalarını

içeren kavramdır. Türleme işlemi, örneğin saklanması, örneğin ön işlemi ve örneğin analizi olmak üzere basamaklı işlem gerektirir. Örneğin saklanması, örnekteki eser elementlerin zamanla derişiminin değişmemesi için yapılır. Örnekte kromun bulunması durumunda, Krom'un yükseltgenme basamağının değişmesi gibi matriks etkileri azaltmak için asitlendirme yapılır [14].

Metallerin türleme yöntemleri en güncel analitik kimya araştırmalarının konusunu oluştırmaktadır. Son zamanlara kadar analitik metodlarla sadece toplam madde miktarları veriliyordu. Günümüzde ise analitik kimyada türleme analizi, maddelerin (elementlerin) hem hangi kimyasal formda olduklarını hem de bunların miktarlarını saptamaktır. Sulu çözeltilerde metal iyonları çok farklı fiziksel ve kimyasal form ve kompozisyonda karşımıza çıkabilirler. Bu konfigürasyonlar şu şekillerde olabilir:

- Serbest metal iyonları
- Organik kompleksleri şeklindeki kararsız metal iyonları
- Organik kompleksleri şeklindeki kararlı metal iyonları
- İnorganik kompleksleri şeklindeki kararsız metal iyonları
- İnorganik kompleksleri şeklindeki kararlı metal iyonları
- Organik maddelere adsorplanmış metaller
- İnorganik maddelere adsorplanmış metaller

Analitik kimya analizlerinde aletsel teknolojinin hızlı gelişimiyle eser elementlerin tayini çok kolaylaşmakla birlikte matriks etkileri sorun olmaya devam etmiştir. Son yıllarda kelatlayıcı sorbentlerin kullanımı, eser elementlerin önderiştirme ve ayırma işlemlerinin gerçekleştirilmesini sağladı ve sulu çözeltilerdeki elementler hem tayin sınırına çekilmiş oldu, hem de üstün teknolojiyle çalışan yüksek performanslı cihazlarda bile sorun olabilen matriks etkileri giderildi. Bu kelatlayıcı sorbentlerin kullanımıyla analiz çözeltilerinin konsantrasyonunun birkaç yüz keze varabilen derişimi sağlandığı gibi girişim yapan iyonların etkileri elimine edildi, ayrıca farklı

tain metodlarıyla kombinasyonları ve karşılaştırılabilirlikleri analizlerin güvenilirlik düzeyini attırdı.

Başlıca türleme analiz tipleri ve uygulama alanları:

- Kimyasal bileşiklerin biojeokimyasal döngülerinin incelenmesinde
- Belirli elementlerin toksisitelerinin ve bunların ekotoksisitelerinin belirlenmesinde
- Yiyecek ve içecek ürünlerinin kontrolünde
- Farmasötik ve medikal ürünlerin kontrolünde
- Teknolojik proseslerin kontrolünde olmaktadır [1].

3.5. Kromun İnsan Sağlığı İçin Önemi

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı, oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır.

Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 µg'dır bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Alınan Cr(III)'ün yaklaşık olarak %0.5-3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr(VI)'nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr(III)'den 3-5 kat (yaklaşık %3-6 Cr(VI)) daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0.5-1.5 µg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır [14].

Cr³⁺, şeker, protein ve yağ taşımak için çeşitli enzimlerle birleşir. Cr³⁺, memelilerde glukoz, lipit ve protein metabolizmasının devamı için önemli bir eser element olarak bilinir. Cr⁶⁺ bileşikleri biyolojik sistemlerde özellikle insan için toksiktir. Bu bileşikler, kanserojenik ve mutajenik olarak bilinir. Cr⁶⁺ bileşikleri suda çözünebilir.

Cr^{6+} 'nın önemli toksik etkisi kronik ülserdir. Buruna ait septumda aşındırıcı reaksiyon verir ve akciğerde yerel etkileri vardır. Yüksek yükseltgeme potansiyeli ve biyolojik membranlara rahat girmesi nedeniyle, Cr^{6+} bileşikleri Cr^{3+} tuzlarından yaklaşık 100 kat daha toksiktir. Cr^{6+} akciğer, karaciğer ve böbrekleri etkiler [15].

Hücre içi kromat indirgeyici araçlar ayrıca C ve B₁₂ vitaminleri ve mitokondrinin solunum zinciridir. Hücre içindeki Cr(III), DNA fosfat grupları tarafından alındığında mutojenik değişikliklere neden olabilir. Kromun DNA üzerindeki hasarı özellikle gen üzerindedir. Cr(III) enzimlerin karboksil ve sülfidril grupları ile reaksiyona girerek yapı ve aktivitelerinde değişikliklere neden olabilir. Cr(III) magnezyum iyonları ile yer değiştirerek DNA polimeraz ve diğer enzimlerin aktivitelerinin değişmesine neden olurlar.

Cr(VI), mutojenik ve kanserejenik özelliklerinden dolayı A grubu kanserojen maddedir. Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir [35].

3.6. Cr^{6+} ve Cr^{3+} Türlemesi ile İlgili Çalışmalar

Stasinakis A. S. ve arkadaşları atık su ve arıtma çamurunda krom türlemesi metodu geliştirmişler, sıvı anyon değiştirici olarak Amberlite LA-2 (LAES) kullanmışlar ve sonunda elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (ETAAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, bir belediye atık su arıtma tesisinin askıdaki katı maddelerde ve atık suda krom türlerinin belirlenmesi için uygulamışlardır [36].

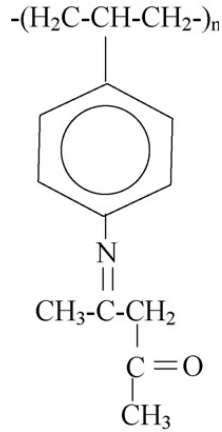
Chwastowska J. ve arkadaşları tuzlu sularda ve maden sularında krom türlemesi için bir yöntemi geliştirmişler ve GF-AAS ile ölçmüşlerdir. Cr(VI) türlemesi için APDC (amonyum pirolidinditiyokarbamat) ve kolon dolgu maddesi olarak Diaion HP-2MG reçinesi kullanmıştır. Örnekteki toplam krom doğrudan GF-AAS ile belirlenmiş ve Cr(III) konsantrasyonu bu sonuçlar arasındaki fark karşılaştırılarak hesaplamışlardır [37].

Narin İ. ve arkadaşları Cr(III), Cr(VI) türlemesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Adsorban olarak Amberlite XAD-1180 reçinesinde Cr(III)-

difenilkarbazon kompleksini kullanmışlardır. Geliştirilen yöntem başarılı bir şekilde yiyecek, su ve ilaç örneklerine uygulamışlardır [38].

Pramanik S. ve arkadaşları atık sulardan krom türlemesi için polistiren divinilbenzen kopolimerini azophenolcarboxylate ile fonksiyonlandırılarak kullanımını araştırmışlardır [39].

Memon J. ve arkadaşları Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi ve endüstriyel su örnekleri için katı faz ekstraksiyonuna dayanan XAD-16'nın Şekil 3.3'de görüldüğü gibi modifiye ederek basit ve duyarlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Kromun iki formu da farklı pH larda değişim kapasitesi göstermişlerdir. Cr(III) pH:5-7, Cr(VI) pH:1. Türler 5'er mL 2M HNO₃ ve 2M NaOH ile elüe etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları Cr(III): 0.02, Cr(VI): 0.014 µgmL⁻¹. Metodu başarılı bir şekilde endüstriyel su örneklerindeki krom türlerine uygulamışlardır [40].



Şekil 3.3. XAD-16

Monasterio R. P. ve ark. Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesi için bir sıralı on-line zenginleştirme ve ayırma sistemi geliştirmişlerdir. Bu amaçla, Cr türlerini akış-enjeksiyon sistemi ile tutmak için nano yapılı α -alümina ile doldurulmuş mikrokolon kullanmışlardır. Yöntemde türlerin analizi için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Yöntemi başarıyla bağırsak dışı solüsyonlara Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesinde uygulamışlardır [41].

Tüzen M. ve Soylak M. doğal su örneklerindeki krom türleri için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi kurmuşlardır. Bu yöntem çok duvarlı karbon nano tüpler üzerine Cr(VI)-amonyum pirolidin ditiokarbamat (APDC) şelatları ile katı faz ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Hazırlanan yöntemi doğal sularda krom türlemesine uygulamışlardır [42].

Gu Y. ve Zhu X. Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi için su örneklerinde hassas ve seçici yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem 4-(2-pyridylazo)resorcinol üzerine β -cyclodextrin adsorbe ederek mikrokolon içine yerleştirilmiş ve Cr(III) türlemesinde kullanılmıştır. Krom ölçümlerinde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır [43].

Zachariadis G. A. ve Trikas E. çeşitli su örneklerinin rutin analizlerinde uygulanmak üzere Cr türlemesi geliştirmişlerdir. Ölçümler için indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı As(III) ve/veya As(V) varlığında katı faz ekstraksiyonu ve ICP-AES kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi çalışmışlardır [44].

Saygı K. Ö. ve arkadaşları krom türlerinin doğal su örneklerinde atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini için katı faz ekstraksiyon yöntemi kurmuşlardır. Bu yöntem katı faz ekstraksiyonu ile Cr(VI)-Dowex M 4195 şelat reçinesine dayanmaktadır. Yöntemin pH örnek hacmi gibi analitik parametreleri incelenmiştir. Yöntem krom türlemesi için doğal su örneklerine uygulanmış ve kantitatif sonuçlar elde etmişlerdir(geri kazanım >95%) [45].

Rajesh N. ve arkadaşları bir alüminyum kolon içerisinde setiltrimetilamonyumbromür ile ortak-iyon kompleksinin absorpsiyonuna dayalı Cr(VI) ile katı faz ekstraksiyon için bir yöntem geliştirmişlerdir. Adsorbe olan Cr(VI) sodyum hidroksit kullanılarak elüe edilmiş ve difenilkarbazit ile kompleksi spektrofotometrede ölçmüşlerdir. Cr(VI) için gözlenebilir sınıarı $5 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [46].

Rajesh N. ve arkadaşları Amberlite XAD-4 kolon reçinesi üzerinde difenilkarbazit kompleksinin adsorpsiyonuna dayanan katı faz ekstraksiyonu ile Cr(VI) geri kazanımı için yöntem geliştirmişleridir. Örnek hacmi, akış hızı gibi parametreleri

incelemişlerdir. Elüe edilen Cr(VI) asteen-sülfirik asit karışımı ile konsantrasyonu spektrofotometrede ölçmüşlerdir. Gözlenebilme sınırı $6 \mu\text{gL}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 27 ve örnek hacmi 400 mL olarak elde etmişlerdir [47].

Bartyzela A., E. M. Cukrowskaa N,N'-bis-(α -metilsalisilidin)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD) modifiye silica jel hazırlanmış ve katı faz ekstraksiyonunda sulu çözeltilerde Cr(III) iyonları için sorbent olarak kullanmışlardır. Bu sorbent Cr(VI) için çok düşük geri kazanım Cr(III) için ise yüksek geri kazanım göstermiştir. Krom iyonunu grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmüşlerdir [48].

Saçmacı Ş. ve arkadaşları katı faz ekstraksiyonu ve F-AAS kullanarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı matrikslerde ayırma, deriştirme ve türlemesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Cr (III) / Cr (VI) türlemesi için yeni bir şelat reçinesi poli-2-(5-metiloksazol) metakrilamid-ko-2-akrilamid-2- metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen) (MAD), sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir [49].

Ulusoy, H. İ. ve arkadaşları Cr(III) geri kazanımı için cloud point ekstraksiyon (CPE) yöntemi kullanılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) ölçmüşlerdir. Önerilen yöntemi su örnekleri ve sertifikalı su örneklerinde Cr(III)'ün F-AAS ile tayininde kullanmışlardır [50].

Sung-woon Jung ve ark. sulardaki ultra eser Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin derişimlerini belirlemek için akış enjeksiyon analizi ile çift önderiştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntemi, musluk suyu, yeraltı ve şişelenmiş sudada krom türlerinin kirlilik düzeyinin analizine uygulamışlardır [51].

Matos G. D. ve ark. doğal su örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesinde cloud point ekstraksiyon (CPE) yöntemi kullanmışlardır. Toplam kromu nehir suyu örneklerinde elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişleridir [52].

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [15,22,20].

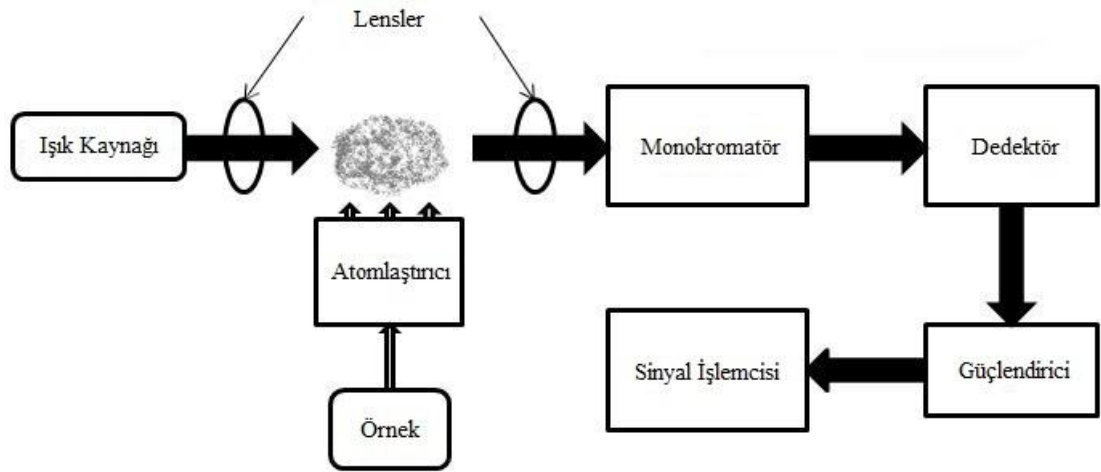
Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ısın demetinin yoluna dağılması gerekir. İlk aletsel ve analitik uygulamaları 1950'lerden sonra başlayan AAS, günümüzde pek çok elementin kantitatif tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [20,21].

AAS'de ışın absorpsiyonunda, Beer Yasası geçerlidir. Buna göre, absorplanan ışın miktarı veya absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır. Bu nedenle, AAS'de uzun ışın yollu (10-11 cm gibi) alev başlıkları (yakıcı = burner) kullanılır. Grafit tüpler de 2-3 cm uzunluğunda olup, atom yoğunluğu fazladır. Beer yasaının geçerli olması nedeniyle, AAS çalışmalarında da monokromatik ışın gereklidir. Çoğu zaman bu ışın, rezonans hatlarına (her elemente özgü olan) karşılık gelen ışındır.

4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları

Atomik Absorpsiyon spektrometresi; Işın kaynağı, Atomlaştırıcı, Monokromatör ve Alıcı (Dedektör) kısımlarından oluşur. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin blok diyagramı ise Şekil 4.1'de verilmiştir.



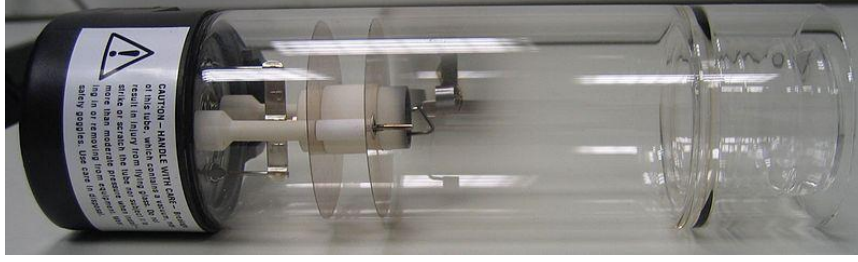
Şekil 4.1. AAS'nin blok diyagramı [53]

4.1.1. Işın Kaynakları

Atomlar farklı dalga boylarında ışık absorplarlar. Bu dar ışık absorpsiyonunu maksimum duyarlılıkla ölçmek için atomların absorplayabileceği spesifik dalga boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışık kaynağı kullanılması gerekir. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyonu az spektral girişimli çok spesifik bir analitik teknik haline getirir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambası (HCL) ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL) [21].

4.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları (OKL, HCL = Hollow Cathode Lamps)

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır (Şekil 4.2) Oyuk katot lambaları (OKL) pek çok element için kararlı, parlak ve mükemmel bir ışık hattı sağlar[19]. Oyuk katot lambaları, 1–5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve tungsten anottan oluşmaktadır [17]. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir [15].



Şekil 4.2. Oyuk Katot Lambası [53]

Elektrotlar arasında 100–400 Volt'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Potansiyel farkı yeterli ise yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ısın yayarlar. Sonuçta metal atomları geri katot yüzeyine difüzenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

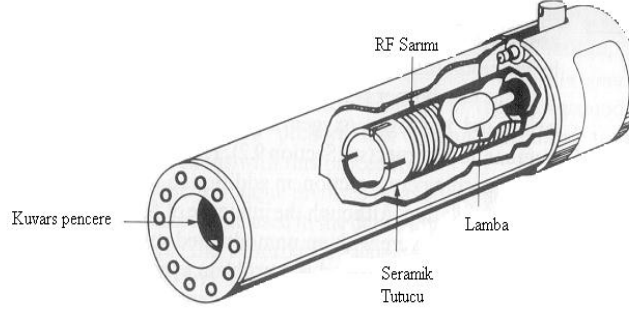
Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ısını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır. Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddetle ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar.

Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur [20,54].

4.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL= Electrodeless Discharge Lamps)

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklardır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba sepektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılıdır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından

hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir [19,20,21].

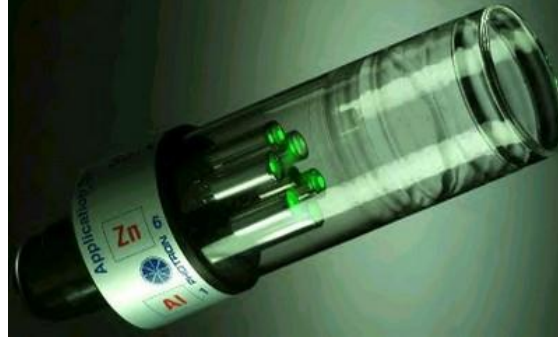


Şekil 4.3. Elektrotsuz Boşalım Lambası (ELD) [16]

4.2.2. Çok Elementli Lambalar

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

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [22].



Şekil 4.4. Çok Elementli Lamba [55]

4.1.1.4. Yüksek Işımalı Lambalar

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

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

4.1.1.5. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar [20].



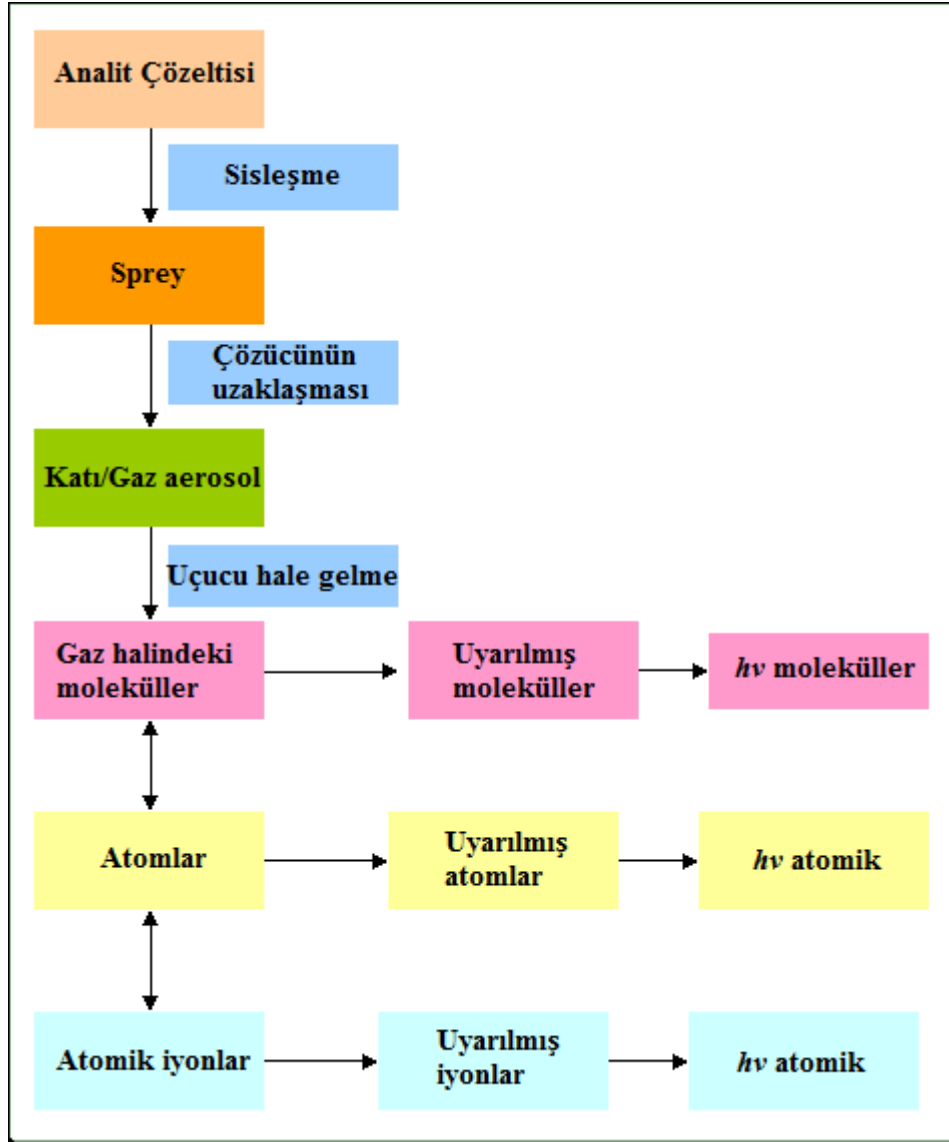
Şekil 4.5. Buhar Boşalım Lambası [56]

4.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır [21,22].

4.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir [20].



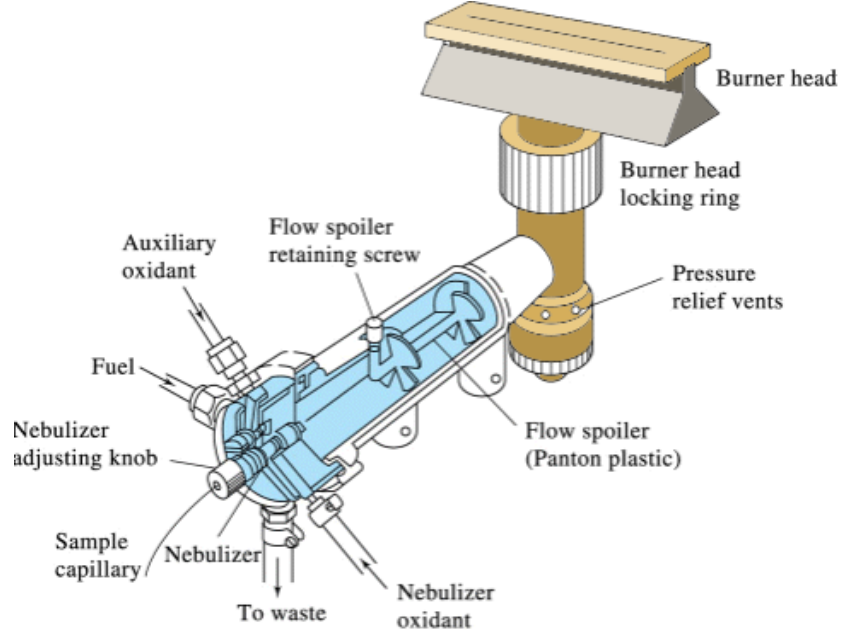
Şekil 4.6. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler [57]

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır.

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki

damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.



Şekil 4.7. Bir Laminar Akışlı Bek [58]

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz–hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metallere gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen–hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilendiazotoksit veya asetilen–oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0,3 – 1,0 mL çözelti kullanılır [18].

Tablo 4.1. Alev Türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık(°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	N ₂ O	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

4.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır [22].

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

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

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.

2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısız çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri alevde göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [18,19, 22].

Diğer bazı özel atomlaştırma teknikleri şunlardır;

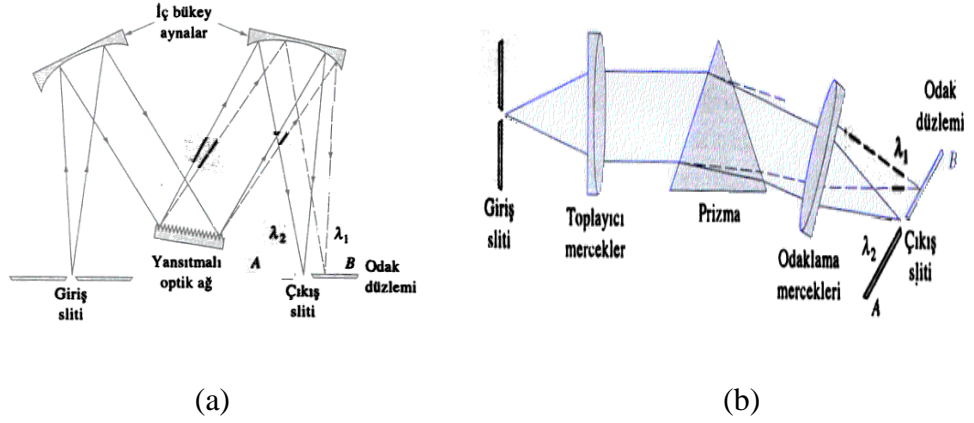
- Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- Hidrür Atomlaştırma
- Soğuk – Buhar Atomlaştırma [16,19].

4.1.3. Monokromatörler

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığında oluşur. AAS’de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır. Fakat en çok prizmalı monokromatörler kullanılır [20].

4.1.3.1. Prizmalı Monokromatörler

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



Şekil 4.8. (a)Optik ağılı monokromatör ve (b)Bunsen prizmalı monokromatör

Şekil 4.8’de, prizma tasarımlarında en fazla kullanılan iki tipi gösterilmektedir. Birincisi, tek bir blok malzemeden yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli prizmanın şekil a da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi sağ-elli kuvars olarak imal edilirken diğerleri sol-elli olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ışının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil b de, 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsen monokromatörünü göstermektedir [16,21].

4.1.4. Alıcı (Dedektör)

Atomik absorpsiyon cihazlarında, ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrelerinde olduğu gibi fotomultiplie dedektörler kullanılır. Tayini yapılan atomun, lambadan gelen ışınlarını, aynı atomun alev ortamında oluşan ışıklardan ayırt etmek için, lambadan gelen ışın demeti önüne, demetin yolunu belirli aralıklarla kesen bir ışın demeti kesici konur. Böylece lambadan gelen ışın demeti alternatif akım haline dönüştürülür ve alevden gelen ışınların oluşturduğu akımdan ayrılır.

4.2. AAS ile İlgili Analitik Terimler

4.2.1. Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte ne kadar yakınlığı olarak tanımlanır [16].

4.2.2. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır [15].

4.2.3. Duyarlılık

Okunan absorpsiyon değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorpsiyon değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [17,21,22].

4.2.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı ise teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve

$$X = \bar{X}_{k\ddot{r}} + 3 \cdot S_{k\ddot{r}} \quad [4.1]$$

ile bulunan derişimdir.

$\bar{X}_{k\ddot{r}}$, kör çözeltilerin ortalama sinyali (en az 20 ölçüm) ve $S_{k\ddot{r}}$ 'de standart sapmasıdır. Bulunan X absorpsiyon biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

Alevli atomlaştırıcıda, metaller için gözlenebilme sınırı 10^{-4} -20 $\mu\text{g/ml}$ arasında bulunurken, grafit fırında bu 10-1000 defa daha düşüktür [21].

4.3. AAS' de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi şeklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å'dir. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle, 10^{-4} Å'den daha geniştir (0.02 - 0.05 Å).

4.3.1. Doppler Etkisi

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

4.3.2. Basınç Etkisi

Basınç çarpışmayı artırır. Çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi).

4.4. AAS' de Sıcaklık Etkisi

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

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad [4.2]$$

şeklinde ifade edilir. Burada k, Boltzman sabiti (1.38×10^{-16} erg/derece), T mutlak sıcaklık (K), ΔE , iki düzey arasındaki enerji farkı P_j ve P_0 ise istatistiksel ağırlıklar olup her bir kuantum düzeyindeki eşit enerjiye sahip hallerin sayısıdır.

Uyarılmış hallerin sayısı ne kadar büyükse, emisyon şiddetleri çok büyük olur. Boltzman eşitliğine göre, sıcaklık arttıkça, N_j 'nin değeri de büyür. Sıcaklık arttıkça uyarılmış atom sayısı artar ve dolayısıyla emisyon şiddeti artar. Bu yüzden sıcaklık kontrolü önemlidir. Absorpsiyon ve floresans tekniklerinde, sıcaklık daha az önemlidir. Çünkü bu tekniklerde uyarılmış atomların değil, temel düzeydeki atomların sayısı önemlidir [16].

4.5. AAS' de Görülen girişimler

Girişim bir gürültü kaynağıdır. Gürültü kirliliği gerçek kaynaktan gelen sinyallerin üzerini örterek analiz yapılacak türün sinyalinin okunmasını engeller. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder [20].

4.5.1. Kimyasal Girişimler

Atomlaştırıcıda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkar. Analit, kimyasal reaksiyonlarla;

1. Güç bileşenlerine ayrışan ve az uçucu bileşiklerini oluşturur. Sinyal beklenenden düşük çıkar.
2. Uçucu bileşik yapar ve beklenenden yüksek sinyal oluşturur.
3. İçinde bulunduğu bileşenler, refrakter oksit oluşturur ve bunun içinde analit hapsolür. Sinyal düşük çıkar [16].

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matrisi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.

2. Girişim yapan anyon örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Bu yöntemle matriks değiştirme yöntemi denir.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez [16,21].

4.5.2. Fiziksel Girişimler

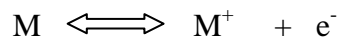
Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltilerin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler [16,21,22].

4.5.3. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşır. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi

iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşma azaltılır. Bu tür girişim azotprotoksit!/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır [16].

4.5.4. Spektral Girişimler

Alev ortamında bulunan yabancı bir atomun veya taneciğın verdiği spektral çizginin, tayini yapılan atomun verdiği spektral çizgiyle çakışması veya çok yakınına düşmesi sonucu ortaya çıkan girişimlerdir. Böyle durumlarda monokromatör bu iki çizgiye ait dalga boylarını birbirlerine karıştırır. Karıştırma hem atomik absorpsiyon, hem de atomik emisyon spektroskopilerinde görülür. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [21].

4.5.5. Zemin Girişimleri

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan moleköl ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir [22].

4.5.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birincisi analit dalgaboyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin

absorbansları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalgaboyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorbansı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır:

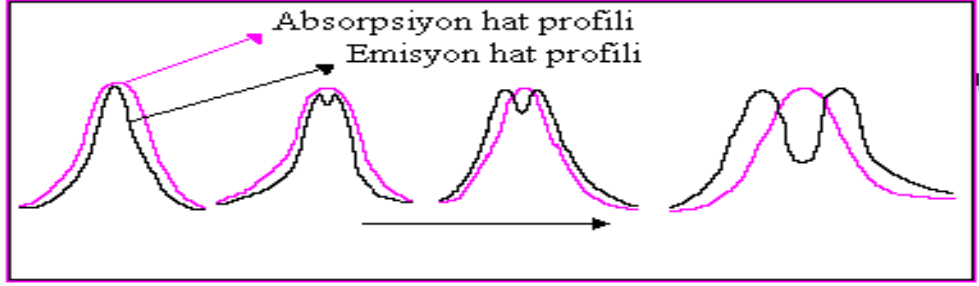
Çift Hat Yöntemi, Birinci ölçüm OKL'den gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalgaboyundan, 0.2 - 0.5 nm farklı dalgaboyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı "dalgaboyu modülasyonu tekniği" de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi, Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalgaboyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardarda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de D_2+OKL ışınını devreye sokmaktadır.

Zeeman Yöntemi, Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalgaboyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardarda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ -bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.

Smith-Hieftje Yöntemi, OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye

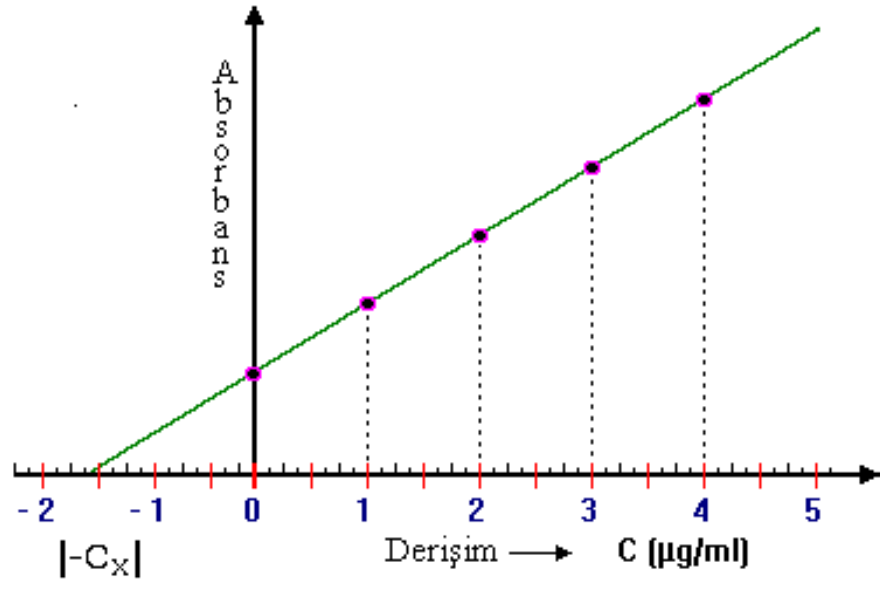
ayrılır (Şekil 4.9). Normal akımda analit absorbanısı ve zemin absorbanısı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbanısı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbanısıdır. İlk iki yöntem yaygın olarak kullanılmakta olup, son yöntem yeni ticari aletlerde kullanılmaya başlandı. Çift hat yöntemi, sınırlı kullanıma sahiptir [16,21].



Şekil 4.9. Emisyon hattının şekline akımın etkisi

4.6. AAS ile Nicel Analiz Uygulamaları

Her element için bir lambanın gerekli olduğu AAS'de nitel analiz uzun süren yorucu bir yoldur. Bu sebeple daha çok nicel analizde AAS kullanılır. Tayinler $\mu\text{g/ml}$ veya ng/ml düzeylerinde, eser elementler için yapılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler, su örnekleri gibi pek çok örnekte bulunan eser elementler AAS ile tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon tekniği ve standart ekleme ile yapılır. Kalibrasyon doğrusu çizmek amacıyla hazırlanacak standartlar, olabildiğince örneklerle aynı olmalıdır. Aksi takdirde sonuçlar doğru bulunmaz. Eğer örneğin kompozisyonu bilinmiyorsa, standart ekleme yöntemi kullanılır. Bu amaçla, en az 3-4 nokta için belirli hacimde balonjojelerin, her birine eşit hacimli örnek konur. Sonra birincisi doğrudan çözücü ile tamamlanırken, diğerlerine eşit hacimlerde, fakat artan derişimlerde standart çözelti eklenir ve hacim tamamlanır. Okunan absorbanıslar, derişime karşı grafiğe alınırsa, Şekil 4.10'daki gibi doğru elde edilir. Grafikteki noktalar, eklenen standart derişimi ve bunlara karşılık gelen absorbanıslar ile bulunur. $| -C_x |$, örnek derişimidir.



Şekil 4.10. Standart Ekleme Yöntemi [22]

5. MATERYAL

5.1. Kullanılan Reaktifler

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Cr^{3+} ve Cr^{6+} stok çözeltileri (10000 mg/L) 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. 2- aminotiazol, metakriloilklorür, divinilbenzen(DVB), 4-Vinilpridin, 2-2,azobisisobütironitril (AIBN), N,N-dimetilformamid(DMF), kloroform.

4M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 kg/L olan %25'lik NH₃'tan 300 mL alınıp saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

1M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 kg/L olan % 37'lik HCl'den 8.3 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 3 tamponu: 0.38 g CH₃COONa suda çözüldü, 25.3 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 3.8 g CH₃COONa suda çözüldü, 25.3 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 3.8 g CH₃COONa suda çözüldü, 2.5 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 3.8 g CH₃COONa suda çözüldü, 0.25 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

5000 µg/mL'lik Na⁺ stok çözeltisi: 1.272 g NaCl tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

5000 µg/mL'lik K⁺ stok çözeltisi: 0.956 g KCl tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

1000 µg/mL'lik Ca²⁺ stok çözeltisi: 0.278 g CaCl₂ tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

100 µg/mL'lik Mg²⁺ stok çözeltisi: 1.055 g Mg(NO₃)₂·6H₂O tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

500 µg/mL'lik SO₄²⁻ çözeltisi: 0.074 g Na₂SO₄ tartılıp 100 mL'ye tamamlandı.

500 µg/mL'lik Cr³⁺ stok çözeltisi: 10.000 µg/mL'lik stok çözeltiden 5 mL alınıp 100 mL'ye seyreltildi. 50 µg/mL'lik Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ara stok çözeltileri: 10.000 µg/mL derişimindeki Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ stok çözeltilerinden 0.5 mL alınıp, saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

5.2. Kullanılan Aletler

5.2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Cr tayini için Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çalışma parametreleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Gazları	
Cr	357.9	0.7	25	17	2.9



Şekil 5.1. Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

5.2.2. pH metre

Tüm pH ölçümleri için Consort C931 marka dijital pH metre kullanıldı.



Şekil 5.2. Consort C931 marka dijital pH metre

5.2.3. Infrared Spektrometresi

Perkin Elmer 400 FT-IR spektrometresi kullanıldı.



Şekil 5.3. Perkin Elmer 400 FT-IR spektrometresi

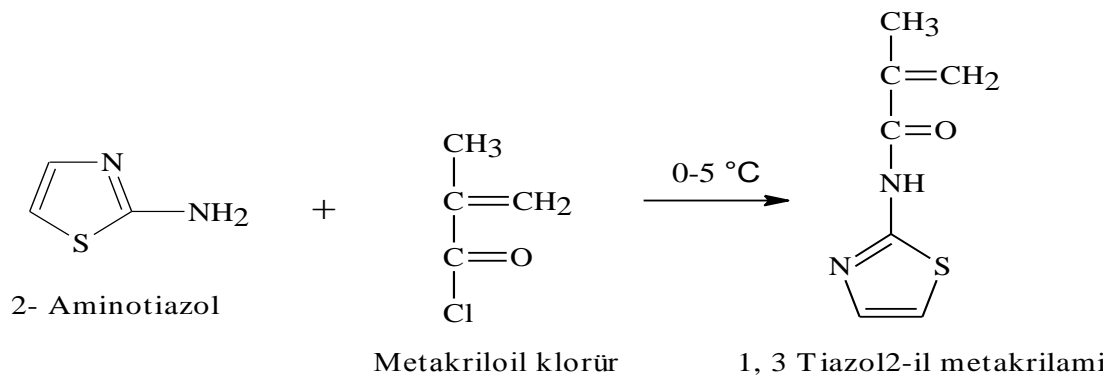
6. POLİ(1,3-TIAZOL-2-İLMETAKRİLAMİD-KO-4-VİNİL PİRİDİN-KO-DİVİNİL BENZEN) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE KROM TÜRLEMEDE KULLANIMI

Bu çalışmada eser miktardaki Cr^{3+} ve Cr^{6+} türlemesi için katı faz ekstraksiyonu ile bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için kolon dolgu maddesi olarak poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin) polimeri sentezlendi. Cr tayininde F-AAS kullanıldı.

6.1. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi

Monomer sentezi:

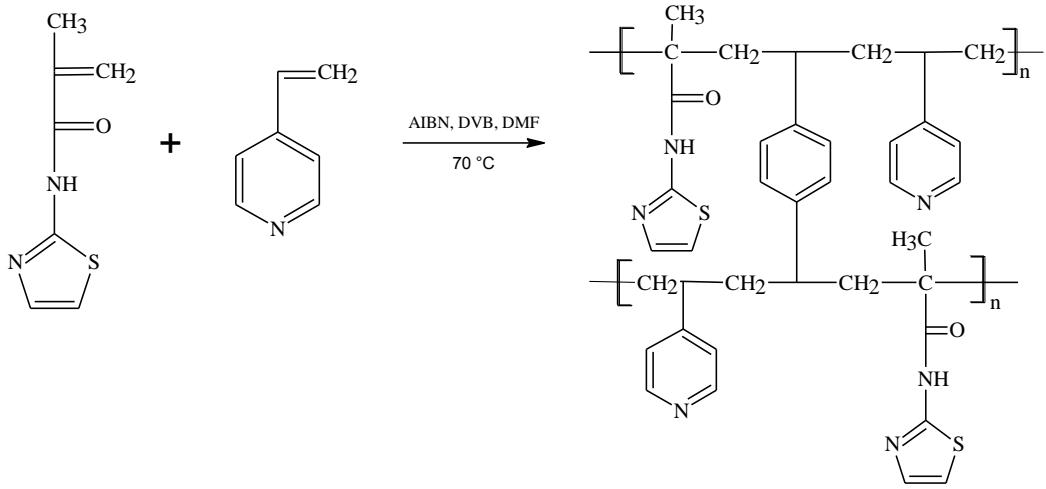
5.000 g (0.050 mol) 2-aminotiazol 50 mL diklormetanda çözüldü. Üzerine 20 mL trietilamin ilave edildi. Damlatma hunisine diklormetan içerisinde 5.3 mL (0.05 mol) metakriloil klorür karışımı konularak damla damla 2-aminotiazol çözeltisi üzerine ilave edildi. $0-5^{\circ}C$ 'de esterleşme reaksiyonu ile 3-tiazol-2-il metakrilamid monomeri sentezlendi. 24 saat desikatör içerisinde kurutuldu koyu kahve renginde monomer elde edildi[60].



Şekil 6.1. 1,3-tiazol-2-il metakrilamid monomeri sentez reaksiyonu

Kopolimer sentezi:

1.336 g (0.008 mol) 1,3 tiazol 2-il metakrilamid ve 0.839 g (0.008 mol) 4-vinilpiridin monomerleri, 0.521 g (0.004 mol) divinil benzen çapraz bağlayıcısı 10 mL DMF içerisinde çözülerek 70 °C’ de 0.033 g AIBN ilave edilerek polimerizasyon gerçekleştirildi. Turuncu-sarı renkli poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinilbenzen) (HADİ) polimeri saf su ile yıkanarak 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Daha sonra asit ve baz kullanılarak şartlandırıldı.



Poli(1, 3-Tiazol-2-il metakrilamid-ko4-vinil piridin-ko-divinil benzer

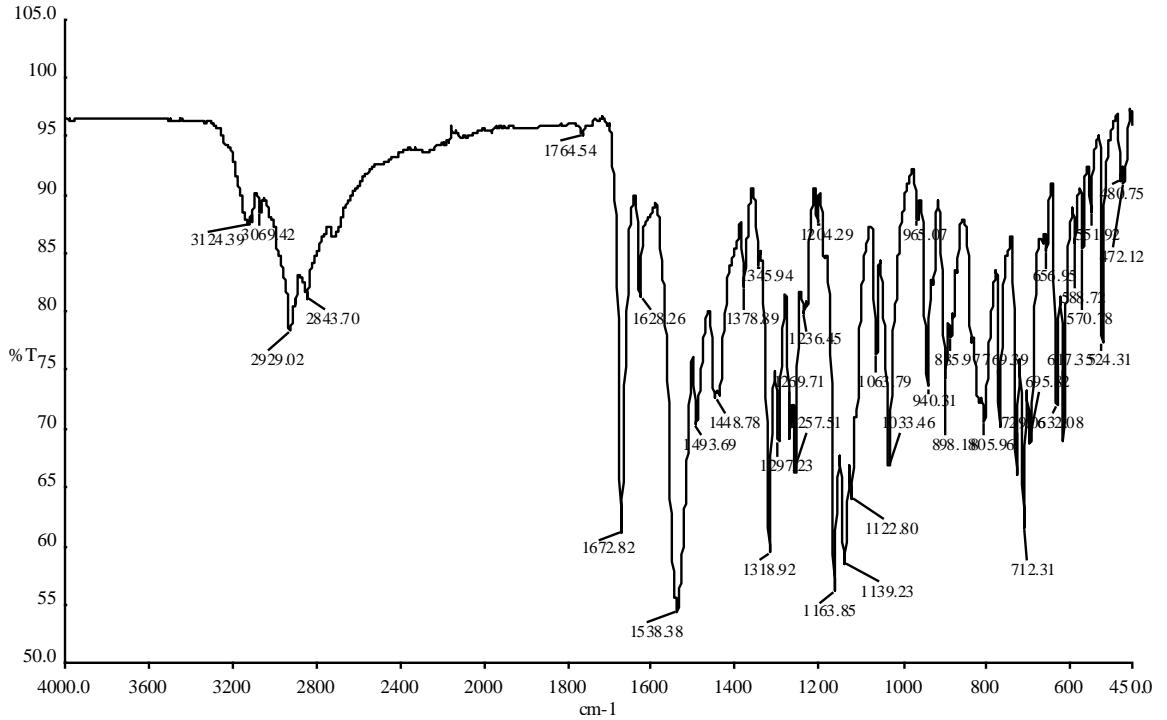
Şekil 6.2. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinil benzen) kopolimerinin sentez reaksiyonu

6.2. Poli(1,3-Tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinil benzen) Kopolimerinin Karakterizasyonu

1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin Şekil 6.3’de verilen IR spektrumunda 3124 cm⁻¹’de N-H pikinin ve 1672 cm⁻¹’de ise karbonil (C=O) 1628 cm⁻¹’de ise alkil grubuna ait (C=C) pikinin olduğu görüldü. Elde edilen bileşiğin yapısı FT-IR spektrumu ile uyumludur. Monomerin Tablo 6.1’de verilen elementel analiz sonuçları ile yapısındaki C,H,N,S oranları kıyaslandığında yapı doğrulanmaktadır.

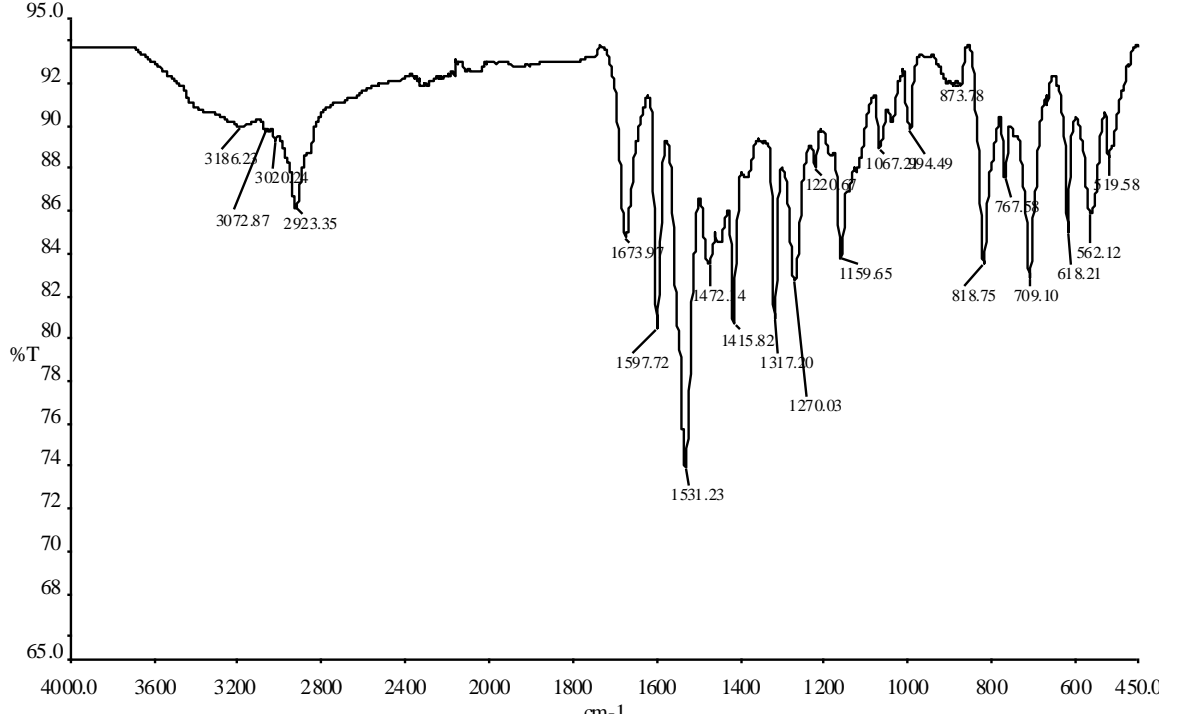
Tablo 6.1. 1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Bulunan	50.29	4.37	13.62	15.12
Hesaplanan	49.98	4.76	16.65	19.06



Şekil 6.3. 1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin FT-IR spektrumu

Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinil benzen) kopolimerinin Şekil 6.4’de verilen IR spektrumunda 3186 cm^{-1} ’de N-H pikinin ve 1673 cm^{-1} ’de ise karbonil (C=O) bandlarının bulunduğu ayrıca polimerizasyon sonucunda 1628 cm^{-1} ’de monomerde görülen alkil grubuna ait (C=C) pikinin kaybolduğu yapıya 4-vinilpiridin’in dahil olması ile pik şiddetindeki azalma kopolimerin oluştuğu göstermektedir. Ayrıca kopolimerin Tablo 6.2’de verilen elementel analiz sonuçlarında verilen %C, %N ve %S değerleri dikkate alınarak kopolimer bileşimi belirlendi (Tablo 6.3).



Şekil 6.4. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.2. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Poli (1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinilbenzen)	70.23	6.36	10.66	5.83

Tablo 6.3. Kopolimer bileşim oranları

Mol oranı (%)	1,3-tiazol-2-il metakrilamid	4-vinil piridin	Divinil benzen
Besleme Oranı	40	40	20
Kopolimer Bileşimi	23	50	27

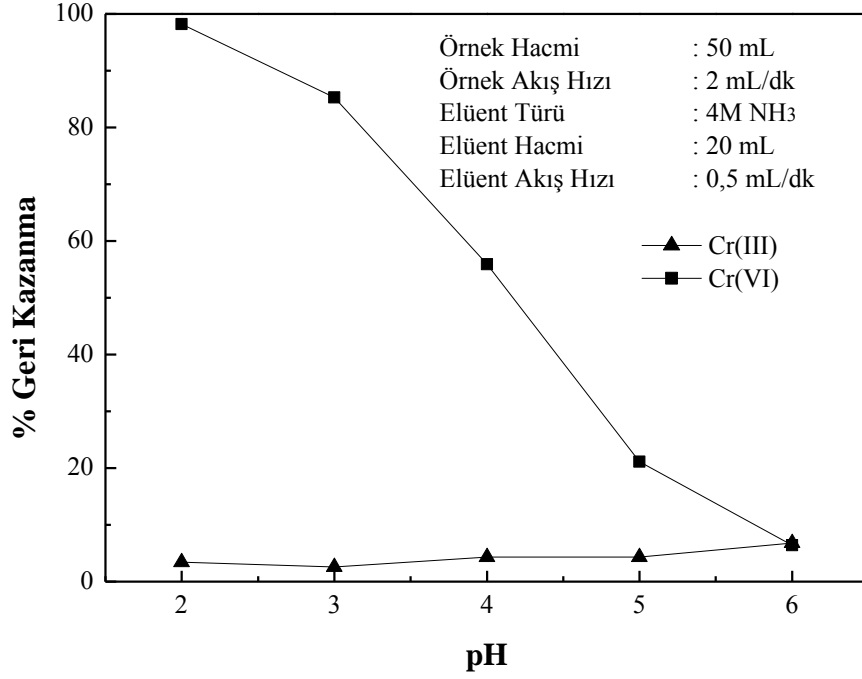
6.3. Poli(1,3 tiazol 2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Krom Türlemede Kullanımı

6.3.1. Krom İyonları Geri Kazanımı Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

0.4'er g tartılan polimer iki ayrı kolona yerleştirildi. Cr^{3+} ve Cr^{6+} ayrı kolonlarda çalışıldı. 50 mL 0.03 mg Cr^{6+} ve 50 mL 0,06 mg Cr^{3+} model çözeltileri hazırlandı. Model çözeltilerin pH'ları 2.0 için 1M HCl, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0 için $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tamponları kullanılarak ayarlandı. Kolonda tutulan iyonlar 4M NH_3 ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Cr^{3+} 'ün pH:2 geri kazanımı (>%5) oldukça düşük olmasına rağmen, Cr^{6+} 'nın geri kazanma değeri kantitatifdir.(≥%95) Bu sonuçlara göre Cr^{6+} için optimum pH:2 olarak seçilmiştir.

Tablo 6.4. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri ile krom iyonları geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi

pH	%Geri Kazanım	
	Cr^{3+}	Cr^{6+}
2	3 ± 2	98 ± 2
3	3 ± 0	85 ± 6
4	4 ± 2	56 ± 6
5	4 ± 2	21 ± 2
6	7 ± 2	6 ± 2



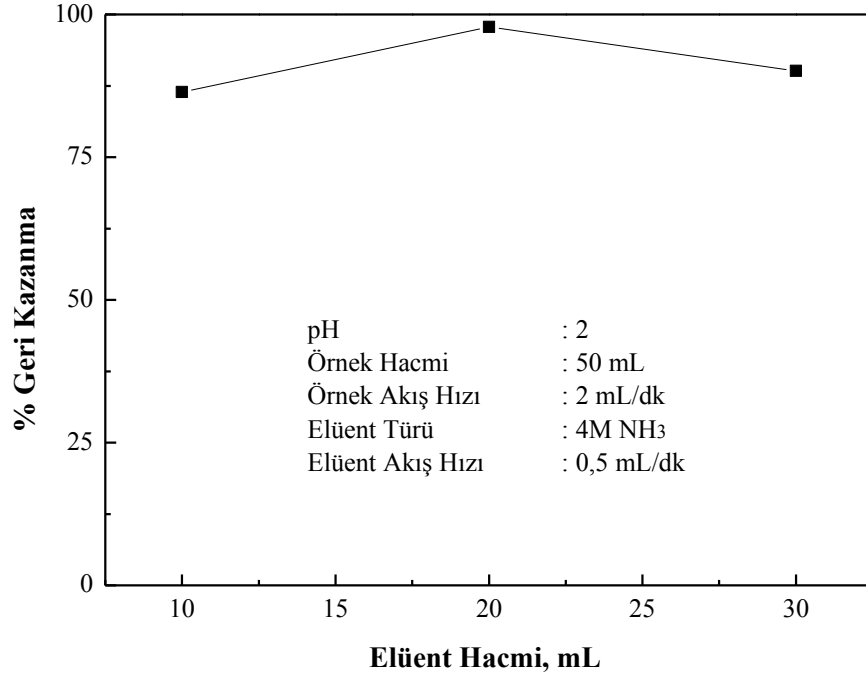
Şekil 6.5. Krom iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine pH'nın etkisi

6.3.4. Cr⁶⁺'nin Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacminin Etkisi

Kopolimer üzerine adsorbe olan Cr⁶⁺'nin elüsyonu için elüentin farklı hacimlerde çözeltileri kullanıldı. 50 mL 0.03 mg Cr⁶⁺ içeren model çözeltiler 1M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 4M NH₃ 0,5 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.5'de verilmiştir. Cr⁶⁺'nin en yüksek geri kazanım değeri 20 mL'de elde edildi.

Tablo 6.5. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi

Elüent Hacmi, mL	10	20	30
%Geri Kazanım	86 ± 4	98 ± 1	90 ± 4



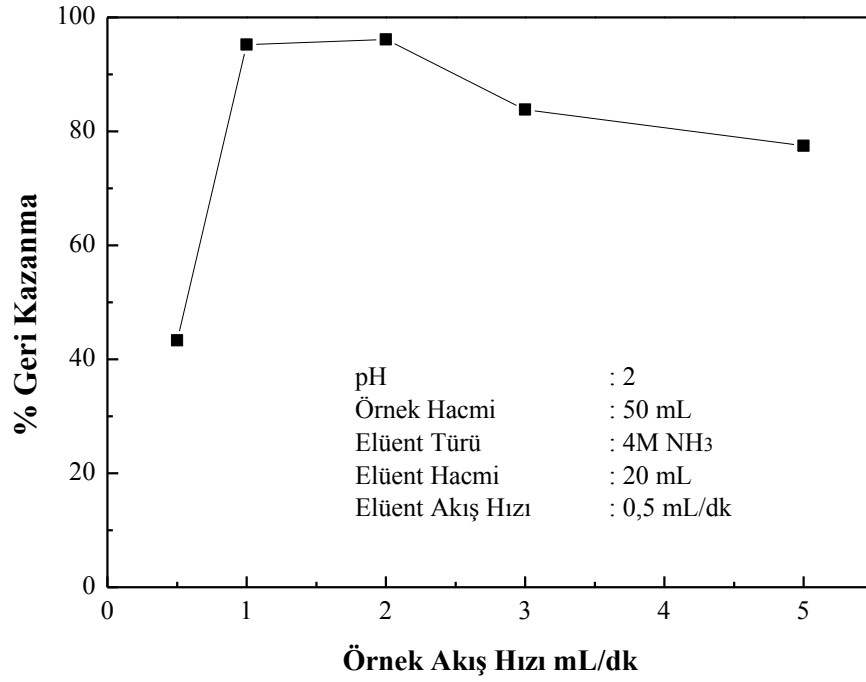
Şekil 6.6. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi

6.3.2. Cr⁶⁺'nin Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi

Cr⁶⁺'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg Cr⁶⁺ içeren model çözeltiler 1M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 4M NH₃ ile 0,5 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı için en uygun örnek akış hızı değeri 2 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 6.6. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi

Örnek Akış Hızı mL/dk	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
%Geri Kazanım	43 ± 4	95 ± 5	98 ± 3	84 ± 4	78 ± 8



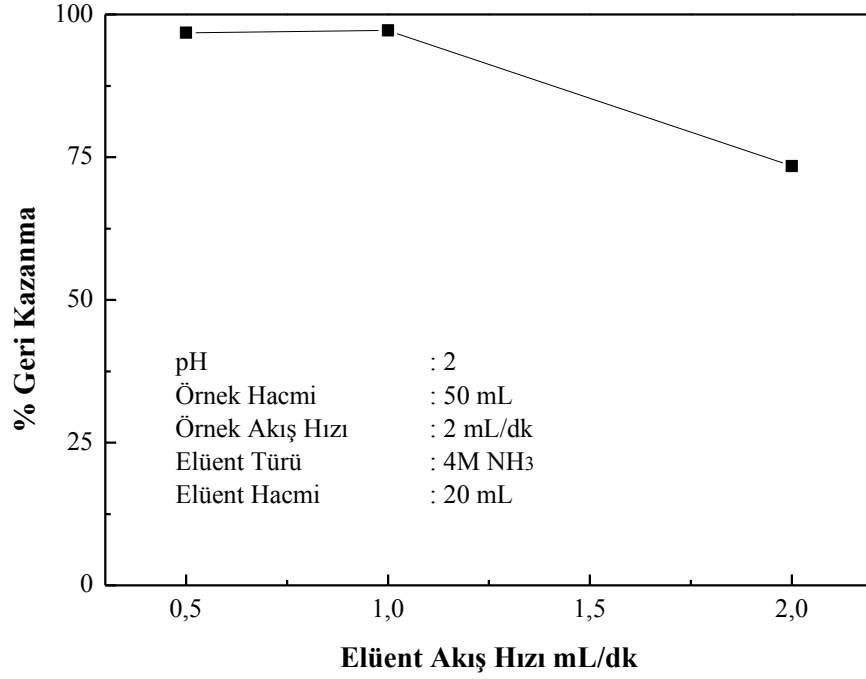
Şekil 6.7. Cr^{6+} 'nın geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi

6.3.3. Cr^{6+} 'nın Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi

Cr^{6+} 'nın ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg Cr^{6+} içeren model çözeltiler 1M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 4M NH_3 ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir. Cr^{6+} 'nın geri kazanımı için en uygun elüent akış hızı değeri 1 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 6.7. Cr^{6+} 'nın geri kazanımı üzerine elüent akış hızının etkisi

Elüent Akış Hızı mL/dk	0.5	1.0	2.0
%Geri Kazanım	97 ± 2	97 ± 2	73 ± 1



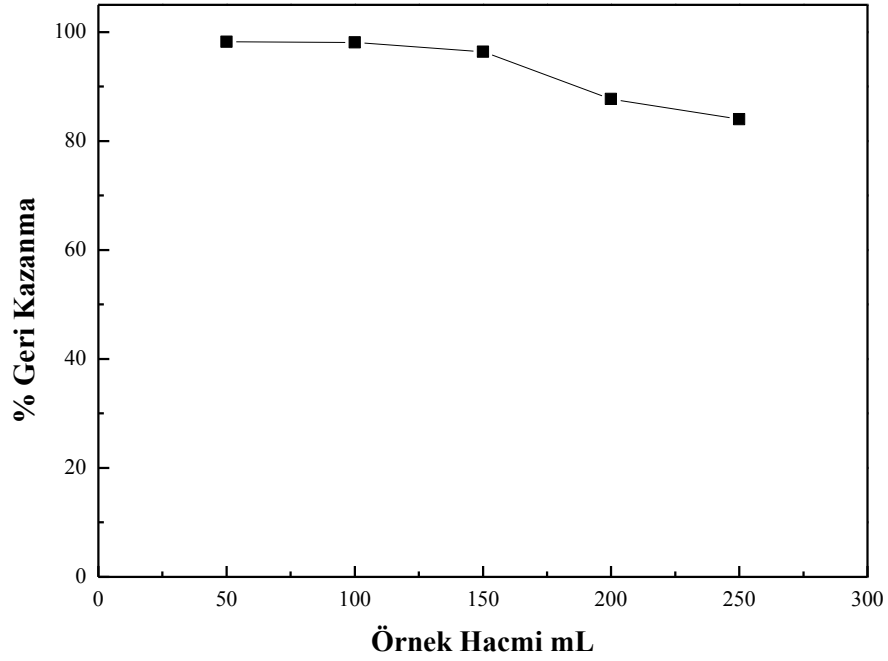
Şekil 6.8. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı üzerine elüent akış hızının etkisi

6.3.4. Cr⁶⁺'nin Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Cr⁶⁺'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 0.03 mg Cr⁶⁺ içeren model çözeltiler 1M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 4 M NH₃ 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Elüent buharlaştırılarak 5 mL'ye alındı. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. Cr⁶⁺'nin en yüksek geri kazanım değeri 150 mL'de elde edildi. Zenginleştirme faktörü 30 olarak belirlendi.

Tablo 6.8. Cr⁶⁺'nin geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi

Örnek Hacmi mL	50	100	150	200	250
%Geri Kazanım	98 ± 2	98 ± 3	96 ± 2	88 ± 1	84 ± 2



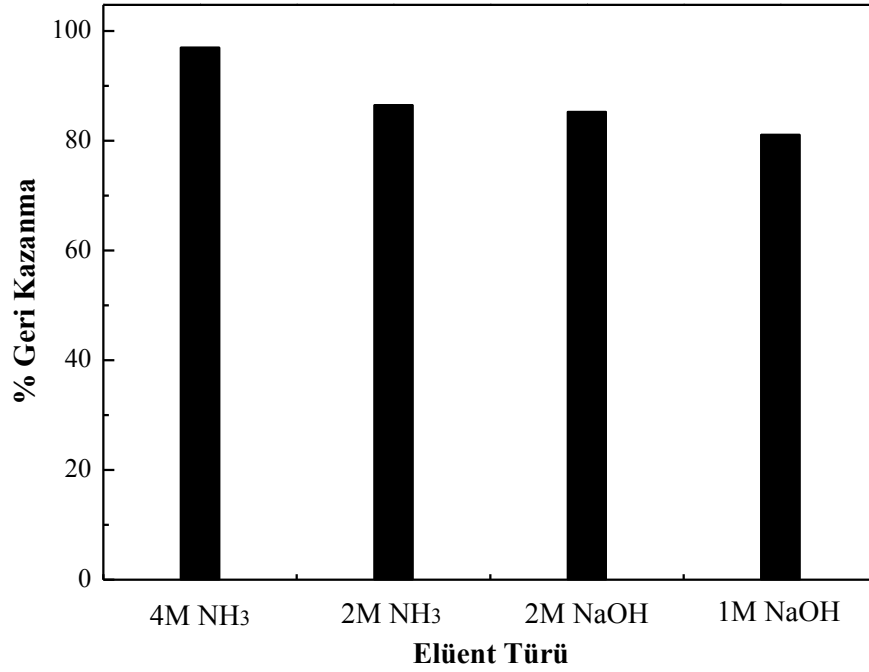
Şekil. 6.9. Cr^{6+} 'nin geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi

6.3.5. Cr^{6+} 'nin Geri Kazanımı Üzerine Elüent Türü ve Derişimi'nin Etkisi

Kopolimer üzerine adsorbe olan Cr^{6+} 'nin elüsyonu için farklı türlerde ve hacimlerde çözeltiler kullanıldı. 50 ml 0.03 mg Cr^{6+} içeren model çözeltiler 1M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik türlerde ve hacimlerde 4M NH_3 , 2M NH_3 , 2M NaOH ve 1M NaOH ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.9'da verilmiştir. Cr^{6+} 'nin en yüksek geri kazanım değeri 4M NH_3 da elde edildi.

Tablo 6.9. Cr^{6+} 'nin geri kazanımı üzerine elüent türü ve derişiminin etkisi

Elüent Türü	4M NH_3	2M NH_3	2M NaOH	1M NaOH
%Geri Kazanım	97 ± 1	87 ± 5	85 ± 3	81 ± 5



Şekil 6.10. Cr⁶⁺'nın geri kazanımı üzerine elüent türünün ve derişiminin etkisi

6.3.6. Cr⁶⁺'nın Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi

Cr⁶⁺ geri kazanımı üzerine gerçek örneklerde etki edebilecek çeşitli iyonların etkisi çalışıldı. 50 mL 0.03 mg Cr⁶⁺ içeren çözeltiliye tek tek farklı derişimlerde girişim yapıcı iyonlar eklendi ve önerilen metot uygulandı. Model çözeltiler 1M HCl çözeltilisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 4M NH₃ 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.10. Cr⁶⁺'nın geri kazanımı değerine matris iyonlarının etkisi (n=3).

İyon	Tuzu	Derişim, µg mL ⁻¹	%R± s
Na ⁺	NaCl	5.000	97 ± 3
K ⁺	KCl	5.000	98 ± 3
Ca ²⁺	CaCl ₂	1.000	96 ± 1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100	92 ± 3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	500	97 ± 2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	50	93 ± 4
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	50	98 ± 0
Cu ²⁺	CuCl ₂ ·2H ₂ O	50	95 ± 6
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	50	93 ± 3
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	50	98 ± 0
Ni ²⁺	NiCl ₂ ·6H ₂ O	50	95 ± 2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	500	99 ± 3

6.3.7. Cr³⁺'ün Cr⁶⁺'ya Yükseltgenmesi

Örnek amonyakla metiloranj (pH:3-4) bölgesine getirildi. Üzerine 1:1'lik H₂SO₄ 'ten 1 mL ilave edilerek 10 dakika kaynatıldı ve % 5'lik KMnO₄'ten 100 µL eklenerek 20 dakika su banyosunda ısıtıldı. Ortamdaki pembe rengin(KMnO₄) fazlasını almak için ortama %5'lik okzalik asit çözeltisinden 200 µl eklendi. En son olarak örnek 5 dakika daha kaynatılıp soğutuldu, 250 mL'lik balon jøjeye alınarak saf su ile son hacme tamamlandı ve zenginleştirme uygulandı[14].

6.3.8. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan 50 mL'lik model çözeltiler kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.11'de görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3SD_{k\ddot{o}r}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı ve 2,4 µg/L olarak bulundu.

Tablo 6.11. Gözlenebilme sınırını (DL)

Analit	DL, ($X_{ort} + 3SD$)/ZF µg/L	N
Cr ⁶⁺	2.4	20

6.3.9. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 6.12'de görülmektedir.

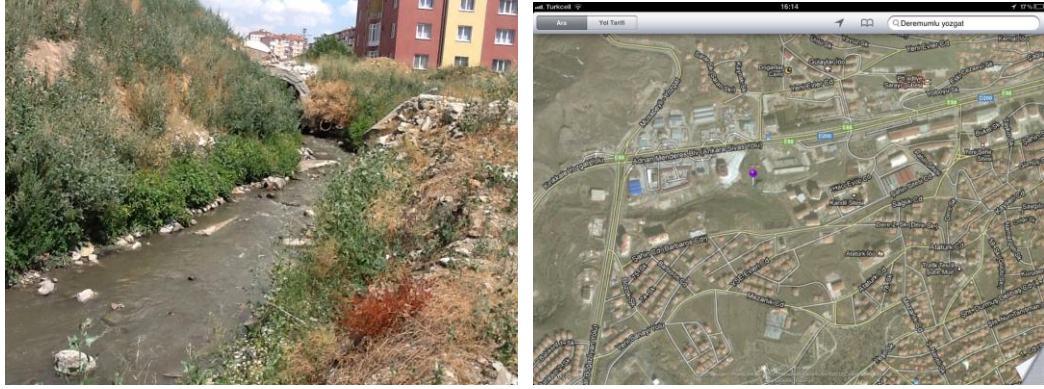
Tablo 6.12. Yöntemin tekrarlanabilirliği

	%BSS*
Cr ⁶⁺	3.4

*Bağıl Standart Sapma, N = 7

6.3.10. Örnek Uygulaması

Yozgat ilinin şekil 6.11'de gösterilen bölgesinden alınan dere suyu ve atık sudan örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen su örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra krom türlemesi, ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 100 mL hacminde 4 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanma uygulamasının yapılabilmesi amacı ile 0.3 mg ve 0.6 mg Cr⁶⁺ ilave edilerek geri kazanım değerleri belirlendi (Tablo 6.13-15).



Şekil 6.11. Dere suyu örneğinin alındığı bölge (Yozgat)

Tablo 6.13. Dere Suyu örneğinde Cr^{6+} tayini ve geri kazanma değerleri (N=4).

Örnek	Analit	Eklenen, $\mu\text{g/L}$	Bulunan, $\mu\text{g/L}$	% GK
Dere suyu	Cr^{3+}	0	BDL*	-
		0	BDL	-
	Cr^{6+}	300	292 ± 7	98 ± 2
		600	571 ± 7	95 ± 1

* BDL : Below Detection Limit



Şekil 6.12. Yozgat Atık Su Arıtma girişi su örneği



Şekil 6.13. Yozgat Atık Su Arıtma Bölgesi

Tablo 6.14. Atık Suyu (Giriş) örneğinde Cr^{6+} tayini ve geri kazanma değerleri(N=4).

Örnek	Analit	Eklenen, $\mu\text{g/L}$	Bulunan, $\mu\text{g/L}$	% GK
	Cr^{3+}	0	BDL*	-
Atık Su giriş		0	BDL	-
	Cr^{6+}	300	296 ± 7	99 ± 2
		600	604 ± 7	100 ± 3

* BDL : Below Detection Limit



Şekil 6.14. Yozgat Atık Su Arıtma çıkışı su örneği

Tablo 6.15. Atık Suyu (Çıkış) örneğinde Cr^{6+} tayini ve geri kazanma değerleri(N=4).

Örnek	Analit	Eklenen, $\mu\text{g/L}$	Bulunan, $\mu\text{g/L}$	% GK
	Cr^{3+}	0	BDL*	-
Atık Su Çıkış		0	BDL	-
	Cr^{6+}	300	299 ± 5	100 ± 2
		600	593 ± 9	99 ± 2

* BDL : Below Detection Limit

6.3.11. SRM Analizi

TMDA 52.3, SRM numunesinden 30'ar mL alınarak yükseltegenme işlemi yapıldıktan sonra optimum şartlarda katı faz içeren kolondan geçirilen örnekler daha sonra, 2 mL/dk elüent akış hızında ve 20 mL 4M NH_3 ile elüe edildi. 4 Paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 6.16'da verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere Cr^{6+} iyonu için bulunan değerler sertifikalı değerlerle uyum içindedir ve geri kazanma değerleri %95.0 ve %100.0 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.16. SRM analizi

Analit	Derişim ($\mu\text{g/L}$)		
	Sertifikalı değer	Bulunan değer *	
	TMDA 52.3	TMDA 52.3	% GK
Cr^{6+}	165 ± 12	162 ± 3	98

* %95 Güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=4

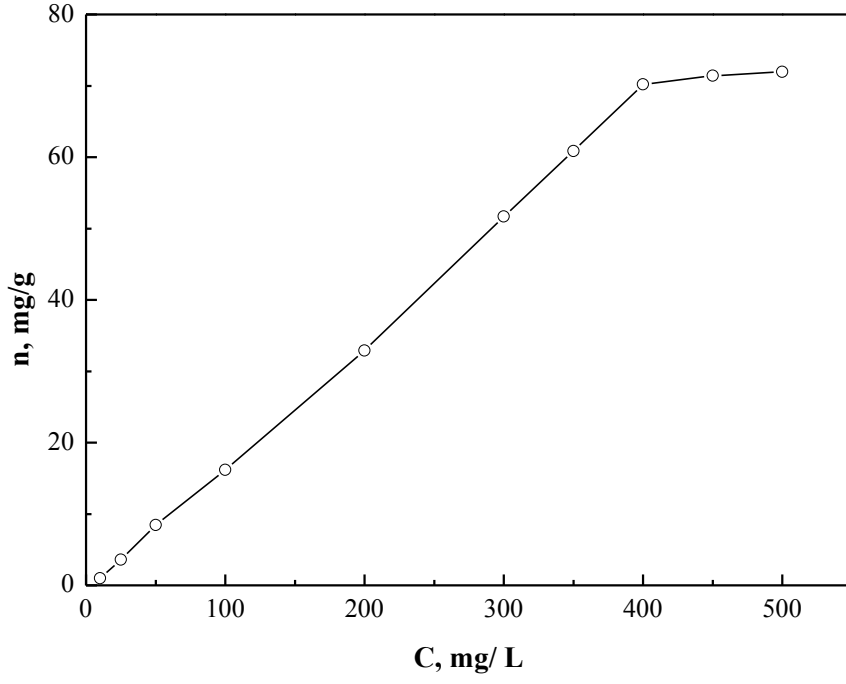
6.3.12. Kapasite Çalışması

50 mL'lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g reçinenin şelatlaştırdığı Cr^{6+} miktarı Tablo 6.17'de görölmektedir.

Tablo 6.17. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı Cr^{6+} miktarı

C, mg/L	10	25	50	100	200	300	350	400	450	500
n \pm SD,	1	4	8	16	33	52	61	70	71	72
mg/g	± 0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 1	± 4	± 0.1	± 2	± 0	± 3

Cr^{6+} için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 6.15'de görölmektedir.

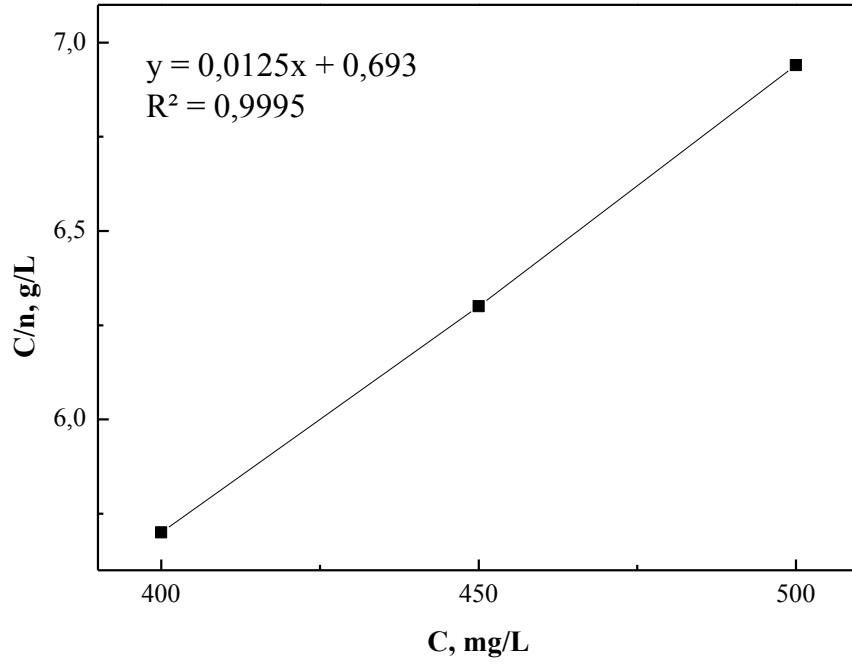


Şekil 6.15. Cr⁶⁺ iyonunun adsorpsiyon izotermi

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 6.18’de verilmiştir. Poli (1,3 tiazol 2-il metakrilamid-ko-4-vinil piridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri için Cr⁶⁺ adsorpsiyon kapasitesi 80.03 mg/g olarak bulundu.

Tablo 6.18. Cr⁶⁺ iyonunun artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları

C, mg/L	400	450	500
C/n, g/L	5.7	6.3	6.9



Şekil 6.16. Cr⁶⁺ iyonu için Langmuir doğrusu

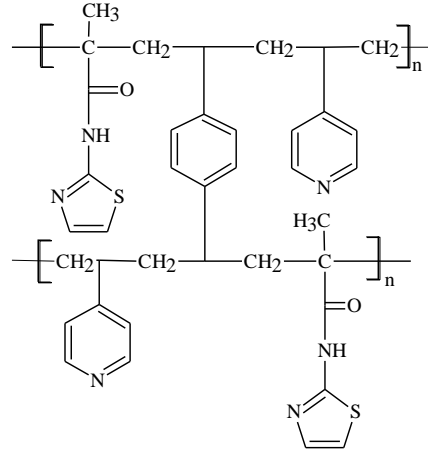
$$C/n = 1/n_m K + (1/n_m) C \quad (y = a + bx)$$

Adsorpsiyon kapasitesi, $n_m = 1/b$, $n_m = 1/0.12495 = 80.03 \text{ mg/g}$

Bağlanma denge sabiti, $K = 0.018 \text{ L/mg}$

7. SONUÇ VE YORUM

Yapılan çalışmalar sonucunda yapısı Şekil 7.1’de verilen Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri sentezlendi ve FT-IR ve elementel analiz kullanılarak karakterize edildi.



Şekil 7.1. Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)

Sentezlenen kopolimerin Cr^{6+} / Cr^{3+} türlemesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırıldı. Bu amaçla gerekli parametreler incelenerek optimizasyon çalışması yapıldı. Optimum şartlar Tablo 7.1’de verildi.

Tablo 7.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)
pH	2
Elüent türü ve derişimi	4M NH_3
Elüent hacmi (mL)	20
Örnek akış hızı (mL/dk)	2
Elüent akış hızı (mL/dk)	1
Örnek hacmi (mL)	150

Sentezlenen Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin analitik performansları incelendi. Analitik performanslar Tablo 7.2’de verildi.

Tablo 7.2. Analitik performanslar.

Parametre	Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)
Adsorpsiyon kapasitesi	80.03 mg/g (1.539 mmol/g)
Zenginleştirme faktörü	30
Gözlenebilme sınırı	2.4 µg/L

Ayrıca kopolimerlerin adsorpsiyon kapasitesi, literatürde verilen bazı çalışmalarla kıyaslandığında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü.

Tablo 7.3. Adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde mevcut değerlerle karşılaştırılması

Adsorban	Cr⁶⁺ Adsorpsiyon kapasitesi mmol/g	
Polistiren Divinilbenzen kopolimeri ile azofenolkarboksilat	0.690	[39]
Asetil Aseton Modifiye XAD-16	0.723	[40]
Amonyum Prolidin Ditiyokarbamat (APDC) Şelatı	0.183	[42]
Dowex M 4195 Şelat Reçinesi	0.571	[45]
Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)	1.539	Tez

Poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri için optimum parametreler belirlendikten sonra optimum şartlarda dere suyu ve atık su

örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans göl suyu örneklerine uygulandı.

Tez çalışması boyunca kolon dolgu maddesi 2 kez değiştirilme ihtiyacı duyuldu. Dolayısıyla polimerin defalarca kullanılmış olması yapısının kararlı olduğunu gösterdi.

Sonuç olarak bu tez çalışması ile literatüre krom türlemesi amacı ile kullanılacak yüksek kapasiteli, hızlı performanslara sahip yeni bir kolon dolgu maddesi ve katı faz ekstraksiyon metodu sunuldu.

KAYNAKLAR

1. Yalçın S., Doğal ve Sentetik Çözeltilerden Krom(III) ve Krom(VI) Giderilmesi ve Önderiştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2004.
2. Li Z., Chang X., Hu Z., Huang X., Zou X., Wu Q., Nie R., Zincon-modified Activated Carbon For Solid-Phase Extraction And Preconcentration Of Trace Lead And Chromium From Environmental Samples, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 133–137, 2009.
3. Trgo, M., Peric, J., “Colloid”, *J., Interface Sci.*, 260: 166 (2003).
4. Barros, M.A.S.D., Silva, E.A., Arroyo, P.A., “Removal Of Cr(III) In The Fixed Column And Batch Reactors Using As Adsorbent Zeolite Nax”. *Chemical Engineering Science*. 59, 5959-5966. 2004.
5. Dakiky, M., Khamis, M.A., Mereb, M. M., “Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Endustrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents”, *Advances In Enviromental Research*. 6, 533-540, 2002.
6. Acar, F.N., Malkoc, E., “The Removal Of Chromium(VI) From Aqueous Solutions” By *Fagus Orientalis L.* *Bioresource Technology*. 94, 13-15. 2004.
7. Boyat, B., “Comparative Study Of Adsorption Properties Of Turkish Fly Ashes”. *Journal Of Hazardous Materials*. 95, 275-290. 2002.
8. Tunçeli, A., Türker, A.R., “Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of Iodide Complex on Amberlite XAD-16” *Analytical Sciences*, 16, 81-85, 2000
9. Wan, C.C., Chang, S., and A. Carsini, “Two column Method for Preconcentration of Trace Metals in Natural Waters on Acrylate Resin” *Anal. Chem.*, 57, 719-723, 1985.
10. Tokalioğlu, Ş., Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, Turkey, *Analytical Sciences*, 16, 1169-1174, 2000.
11. Tokalioğlu, Ş., “Determination of Trace Metals in Waters by FAAS After Enrichment as Metal-HMDTC Complexes Using Solid Phase Extraction” *Korean Chem. Soc.*, 23, 693-698, 2002.

12. Chang Zhu, X. X., Cui, Y., Zou, X., Yang, D., Hu, Z., "Solid-Phase Extraction Of Trace Cu(II), Fe(III) And Zn(II) With Silica Gel Modified With Curcumin From Biological And Natural Water Samples By ICP-OES", *Microchemical Journal*, 86, 189-194, 2007.
13. Roldan, P.S., Alcântara, I.L., "Padilha, C.C.F., Padilha, P.M., Determination Of Copper, Iron, Nickel And Zinc In Gasoline By FAAS After Sorption And Preconcentration On Silica Modified With 2-Aminotiazole Groups", *Fuel*, 84, 305 309, 2005.
14. Mihçioğur H., Kromun Kimyasal Formlarının (Türlerinin) Zenginleştirilmesi VE Spektrofotometrik Olarak Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
15. ARSAV S., Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi ve FAAS İle Tayini., Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.
16. Hazer O., Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
17. Hazer O., Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulanması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
18. Kendüzler E., Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.
19. Üngören H., Şelat Yapıcı B-Dikarbonil Grubu İçeren Polimerlerin Sentezi Ve Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
20. Kariper İ. A., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Eser Element Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
21. Yılmaz V., Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
22. Çetin V., Amberlite Xad-1180 / Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin Faas İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.

23. Béni Á., Karosi R., Posta J., Speciation Of Hexavalent Chromium In Waters By Liquid-Liquid Extraction And GFAAS Determination, *Microchemical Journal*, 85, 103–108, 2006 .
24. Duran A., Tuzen M., Soylak M., Speciation Of Cr(III) And Cr(VI) In Geological And Water Samples By Ytterbium(III) Hydroxide Coprecipitation System And Atomic Absorption Spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1633–1637, 2011.
25. Yoon Y. Y., Lee K. Y., Ko K. S., Development And Validation Of Ni–Ni Electrolytic Enrichment Method For Tritium Determination In Samples Of Underground Waters Of Jeju Island, *J Radioanal Nucl Chem*, 286, 591–595, 2010.
26. Wormsa I. A. M., Wilkinsonb K. J., Determination Of Ni²⁺ Using An Equilibrium Ion Exchange Technique: Important Chemical Factors And Applicability To Environmental Samples, *Analytica Chimica Acta*, 616, 95–102, 2008.
27. Fujii T., Suzuki D., Watanabe K., Yamana H., Application Of The Total Evaporation Technique To Chromium Isotope Ratio Measurement By Thermal Ionization Mass Spectrometry, *Talanta*, 69, 32–36, 2006.
28. Kagayaa S., Maebaa E., Inoueb Y., Kamichatanib W., Kajiwaraa T., Yanaib H., Saitob M., Tohdab K., A Solid Phase Extraction Using A Chelate Resin Immobilizing Carboxymethylated Pentaethylenhexamine For Separation And Preconcentration Of Trace Elements In Water Samples, *Talanta*, 79, 146–152, 2009.
29. http://www.y-carbon.us/cleanpeakx/pesticide_residue.asp?LinkRef=pesticide_residue
30. Demirbaş A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G., Adsorption Of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), And Cd(II) From Aqueous Solution On Amberlite IR-120 Synthetic Resin, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 282, 20–25, 2005.
31. Rogers K.R., Harper S.L., Robertson G., Screening For Toxic Industrial Chemicals Using Semipermeable Membrane Devices With Rapid Toxicity Assays, *Analytica Chimica Acta*, 543, 229–235, 2005.
32. Eyüpoğlu V., Seyrelik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Kromun Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.

33. Moral E., Farklı İyon Değişirici Reçineler Ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
34. Gürbüz A. A., Magnetik Nanopartiküller İle Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
35. Nakiboğlu T., Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2005.
36. Stasinakis A. S., Thomaidis N. S., Lekkas T. D., Speciation Of Chromium In Wastewater And Sludge By Extraction With Liquid Anion Exchanger Amberlite LA-2 And Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 478, 119–127, 2003.
37. Chwastowska J., Skwara W., Zbieta E. S., Pszonicki L., Speciation Of Chromium In Mineral Waters And Salinas By Solid-Phase Extraction And Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 66, 1345–1349, 2005.
38. Narin I., Kars A., Soylak M., A Novel Solid Phase Extraction Procedure On Amberlite XAD-1180 For Speciation Of Cr(III), Cr(VI) And Total Chromium In Environmental And Pharmaceutical Samples, *Journal Of Hazardous Materials*, 150, 453–458, 2008.
39. Pramanik S., Dey S., Chattopadhyay P., A New Chelating Resin Containing Azophenolcarboxylate Functionality: Synthesis, Characterization And Application To Chromium Speciation In Wastewater, *Analytica Chimica Acta* 584, 469–476, 2007.
40. Memon J.-Ur-R., Memon S. Q., Bhangera M.I., Khuhawar M.Y., Use Of Modified Sorbent For The Separation And Preconcentration Of Chromium Species From Industrial Waste Water, *Journal Of Hazardous Materials*, 163, 511–516, 2009.
41. Monasterioa R. P., Lascaleaa G., Martı´nez L. D., Wuillouda R. G., Determination Of Cr(VI) And Cr(III) Species In Parenteral Solutions Using A Nanostructured Material Packed-Microcolumn And Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*, 23, 157–166, 2009.
42. Tuzen M., Soylak M., Multiwalled Carbon Nanotubes For Speciation Of Chromium In Environmental Samples, *Journal Of Hazardous Materials*, 147, 219–225, 2007.

43. Gu Y., Zhu X., Speciation Of Cr(III) And Cr(VI) Ions Using A B-Cyclodextrin crosslinked Polymer Micro-Column And Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim Acta*, 173, 433–438, 2011.
44. Zachariadis G. A., Trikas E., Speciation Of Cr(III) And Cr(VI) Using Solid Phase Extraction And Determination Of Total As Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 92, 375–381, 2012.
45. Saygi K. O., Tuzen M., Soylak M., Elci L., Chromium Speciation By Solid Phase Extraction On Dowex M 4195 Chelating Resin And Determination By Atomic Absorption Spectrometry, *Journal Of Hazardous Materials*, 153, 1009–1014, 2008.
46. Rajesh N., Deepthi B., Subramaniam A., Solid Phase Extraction Of Chromium(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Of Its Ion-Association Complex With Cetyltrimethylammoniumbromide On An Alumina Column, *Journal Of Hazardous Materials*, 144, 464–469, 2007.
47. Rajesh N., Jalan R. K., Hotwany P., Solid Phase Extraction Of Chromium(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Of Its Diphenylcarbazide Complex On An Amberlite XAD-4 Resin Column, *Journal Of Hazardous Materials*, 150, 723–727, 2008.
48. Bartyzela A., Cukrowskaa E. M., Solid Phase Extraction Method For The Separation And Determination Of Chromium(III) In The Presence Of Chromium(VI) Using Silica Gel Modified By N,N'-Bis-(α -Methylsalicylidene)-2,2-Dimethyl-1,3-Propanediimine, *Analytica Chimica Acta*, 707, 204– 209, 2011.
49. Saçmacı Ş., Kartal Ş., Yılmaz Y., Saçmacı M., Soykan C., A New Chelating Resin: Synthesis, Characterization And Application For Speciation Of Chromium (III)/(VI) Species, *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 746–753, 2012.
50. Ulusoy H. I., Gürkan R., Yılmaz Ö., Akçay M. Development of a Cloud Point Extraction and Preconcentration Method for Chromium(III) and Total Chromium Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry*, 67, 131–139, 2012.
51. Jung S., Lim H., Kang C., Choi Y., Spectrophotometric Determination Of Ultra Trace Tri & Hexavalent Chromium Using On-Line Flow Injection Analysis With Dual Pre-Concentration Column, *Bull. Korean Chem. Soc.*, , Vol. 32, No. 9 3437, 2011.

52. Bényi Á., Nagy D., Kapitány S., Posta J., Development Of Chromium Speciation Methods For Environmental Samples, Studia Universitatis, Vasile Goldiş, Seria Ştiinţele Vieţii, Vol. 21, Issue 1, 77-80, 2011.
53. http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_absorption_spectroscopy
54. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çev :Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
55. http://www.metrolab.gr/products_detail_gr.asp?cat=0&cat2=0&cat3=0&id=40
56. <http://www.gelighting.com/LightingWeb/na/solutions/technologies/hid/quartz-metal-halide-lamps.jsp>
57. http://www.monzir-pal.net/Instrumental%20Analysis/Contents/AAS_Part1.htm
58. http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/AA/AAS_Instrument/AASInstruments.htm
59. Gündüz T., Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
60. Yang J., Sun W., Lin W., Shen Z., Synthesis And Magnetic Properties Of Comb-Like Copolymeric Complexes Based On Thiazole Ring And Ionic Liquid, Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 46, 5123–5132, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Yozgat'da doğan Dilara DEMİR, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Cumhuriyet İlköğretim Okulu, Yozgat Lisesinde tamamlamıştır. 2005 yılında kazandığı Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2009 yılında başarıyla bitirmiştir.

2009 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER danışmanlığında hazırladığı “Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi” başlıklı teziyle 2012 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Aşağı Nohutlu Mahallesi Göktürk Apt. Kat:2 No:9

66100 YOZGAT

Telefon: (0505) 933 84 59

E-posta: demir_dilara@hotmail.com