

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

**AMİNLENMİŞ AMBERLİT XAD-4 REÇİNESİ İLE KROM
TÜRLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERKAN AKSOY

DENİZLİ, OCAK - 2015

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



**AMİNLENMİŞ AMBERLİT XAD-4 REÇİNESİ İLE KROM
TÜRLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERKAN AKSOY

DENİZLİ, OCAK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

ERKAN AKSOY tarafından hazırlanan “AMİNLENMİŞ AMBERLİT XAD-4 REÇİNESİ İLE KROM TÜRLEMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Latif ELÇİ

Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak.

Kimya Bölümü

Üye

Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak.

Kimya Bölümü

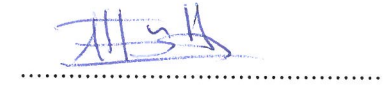
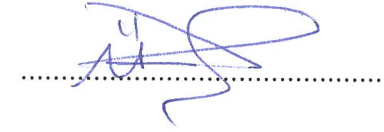
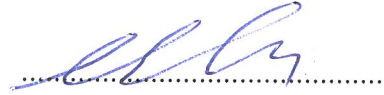
Üye

Yrd. Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN

Pamukkale Üniversitesi, Teknik Bilimler

Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal

işleme Teknolojisi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
24/01/2015 tarih ve 03/17..... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2014 FBE011 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



ERKAN AKSOY

ÖZET

AMİNLENMİŞ AMBERLİT XAD-4 REÇİNESİ İLE KROM TÜRLEMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERKAN AKSOY
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, OCAK - 2015

Bu tezde mikroörneklemeli enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi, eser krom(III) ve krom(VI) iyonlarının türlemesi ve ön deriştirilmesi için adsorban olarak aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin uygulamasını esas alan yeni katı faz ekstraksiyonu yöntemi amaçlandı. Yöntem üzerinde etkin bazı değişkenler optimize edildi. Krom(III) iyonları aminlenmiş Amberlite XAD-4 kolonu tarafından pH 8,0 da alıkondu ve sonra ard arda 1 mL 3 mol/L HCl ve 1 mL 2 mol/L NaOH kullanımıyla elue edildi. Krom(III) iyonları için geri kazanım değerleri kantitatif ($\geq 95\%$) olarak bulundu. Aynı koşullar altında krom(VI) iyonları kantitatif olarak geri kazanılamadı. Deriştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standard sapma değerleri sırasıyla 375, 0,041 ve % 3,75 olarak bulundu. Yöntem, standard referans endüstriyel atık su (BCR-715) ve standard eklemeli su örnekleri kullanımıyla değerlendirildi. Geliştirilen yöntem çeşitli içme suyu ve çevresel su örneklerinde krom(III) ve krom(VI) iyonlarının tayinlerine uygulandı.

ANAHTAR KELİMELER: Krom, Türleme, katı faz ekstraksiyonu, Aminlenmiş Amberlite XAD-4, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, su örnekleri

ABSTRACT

USE OF THE AMINATED AMBERLITE XAD-4 RESIN FOR CHROMIUM SPECIATION

MSC THESIS

ERKAN AKSOY

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, JANUARY 2015

In this thesis a new solid phase extraction method based on the application of aminated Amberlite XAD-4 resin as sorbent was proposed for selective preconcentration and speciation of trace chromium (III) and chromium (VI) prior to their determinations by microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry. Some effective parameters on the method was optimized. Chromium (III) ions were retained on at pH 8.0 and then eluted with 1 mL 3 mol/L HCl and 1 mL 2 mol/L NaOH, consecutively. The recovery value for chromium (III) was quantitative ($\geq 95\%$). Under the same conditions, the chromium (VI) ions were not recovered quantitatively ($\leq 5\%$). The enrichment factor, limit of detection and relative standard deviation were found to be 375, 0,041 and 3,75%, respectively. The method was validated using standard reference industrial wastewater (BCR-715) and spiked water samples and then was successfully applied to the determination of chromium (III) and chromium (VI) ions in various water samples.

KEYWORDS: Chromium, Speciation, Solid phase extraction, Aminated Amberlite XAD-4, Flame atomic absorption spectrometry, water samples

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	3
2.1 Eser Element.....	3
2.2 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri.....	4
2.3 Önderiştirme Yöntemleri.....	6
2.3.1 Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi.....	6
2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi	6
2.3.3 Uçuculaştırma Yöntemi	7
2.3.4 Elektrobiriktirme Yöntemi.....	7
2.3.5 Flotasyon (Yüzdürme) Yöntemi	8
2.3.6 İyon Değiştirme Yöntemi	8
2.3.7 Katı Faz Özütleme Yöntemi	8
3. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ VE ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMLARI	11
4. KROM	15
4.1 Kromun Genel Özellikleri	15
4.2 Kromun Önemi.....	16
4.3 Krom Türlemesi ile İlgili Çalışmalar	19
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	22
5.1 Giriş	22
5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	22
5.2.1 Işın Kaynakları.....	23
5.2.2 Atomlaştırıcılar	24
5.2.3 Alevli Atomlaştırıcılar	25
5.2.4 Alevsiz Atomlaştırıcılar	25
5.3 Monokramatör	26
5.4 Alıcı.....	26
5.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	26
5.6 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Kantitatif Analiz	28
6. DENEYSEL BÖLÜM	29
6.1 Ölçüm Sistemleri	29
6.2 Kimyasallar ve Çözeltiler	29
6.3 Metotlar	31
6.3.1 Aminlenmiş Amberlit XAD-4 Sentezi.....	31
6.3.2 Mini Kolonun Hazırlanması	33
6.4 Deney Sonuçları ve Değerlendirme.....	35

6.4.1	Analitlerin Geri Kazanılmasına pH Etkisi	35
6.4.2	Krom(III) İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi	37
6.4.3	Krom(III) İyonlarının Geri Kazanılmasına Elüent Etkisi	38
6.4.4	Krom(III) İyonlarının Geri Kazanımına Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi.....	39
6.4.5	Krom(III) İyonlarının Geri Kazanımına Reçine Miktarının Etkisi	40
6.4.6	Krom(III) ve Krom(VI) İyonları Karışımı Çözeltisinden Önderiştirme Çalışmaları	41
6.4.7	Aminlenmiş Amberlit XAD-4'ün Krom(III) Adsorpsiyon Kapasitesi.....	43
6.4.8	Yabancı İyon Etkisi	44
6.5	Analitik Uygulama	44
6.6	Yöntemin Analitik Değerlendirmesi	48
1.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
2.	KAYNAKLAR.....	54
3.	ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Katı faz ekstraksiyonu için genel işlem basamakları	10
Şekil 4.2: pH ya bağlı olarak krom(III) türleri	16
Şekil 4.3: Çevre Koruma Ajansı'nın belirlediği en yaygın kirleticiler (Dhal ve diğ. 2013).....	18
Şekil 5.4: Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri (Gülmez 2010). 23	
Şekil 5.5: Oyuk katot lambası.....	24
Şekil 6.6: Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin sentezi	31
Şekil 6.7: Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu	32
Şekil 6.8: Nitrolanmış Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu	32
Şekil 6.9: Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu	33
Şekil 6.10: Mini Adsorpsiyon Kolonu.....	34
Şekil 6.11: Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (Tamponsuz, n:4)	36
Şekil 6.12: Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (tamponlu, n:4).....	37
Şekil 6.13: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına çözelti hacmi etkisi (pH:8, n:4)	38
Şekil 6.14: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına örnek ve elüent akış hızı etkisi (pH:8, n:4).	40
Şekil 6.15: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına reçine miktarının etkisi (pH:8, n:4).	41
Şekil 6.16: Krom(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi (pH:8).....	43

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Bazı Amberlit XAD reçineleri ve yapı özellikleri (Kartal 2004). ...	11
Tablo 4.2: Kromun dünya rezervi ve üretimi.....	18
Tablo 5.3: Bazı gaz karışımlarının karakteristikleri.....	25
Tablo 6.4: Aletsel parametreler	29
Tablo 6.5: Krom(III) geri kazanımına elüent türü ve derişim etkisi (pH:8, n:4, son hacim:5mL)	38
Tablo 6.6: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına elüent hacmi etkisi (pH:8, n:4)	39
Tablo 6.7: Krom(III) ve krom(VI) iyonları içeren çözeltiden % geri kazanım değerleri (pH:8, n:4).....	42
Tablo 6.8: Toplam krom tayini (pH:8, n:4).....	42
Tablo 6.9: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyon etkisi (pH:8)	45
Tablo 6.10: Bazı su örneklerine yöntemin uygulanması (pH:8, n:4).....	46
Tablo 6.11: SPE-FAAS ile krom(III) tayini için analitik veriler	48
Tablo 6.12: Sertifikalı referans madde analizi (pH:8, n:4)	49
Tablo 6.13: Literatürdeki diğer çalışmalar	52

SEMBOL LİSTESİ

L	:	Litre
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
µg	:	Mikrogram
°C	:	Santigrat Derece
min	:	Dakika

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	:	Atomik Emisyon Spektrometresi
ATR-IR	:	Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Kızıl Ötesi (Attenuated Total Reflection–Infrared)
DVB	:	Divinilbenzen
ET-AAS	:	Elektrotermal Atomlaştırıcı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP	:	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma
LOD	:	Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection)
LOQ	:	Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
MS	:	Kütle Spektrometresi
MP	:	Orta Derecede Polar
PA	:	Poli Aromatik
PAE	:	Poliakrilik Ester
PS	:	Polistrien
SRM	:	Sertifikalı Referans Madde
ZF	:	Zenginleştirme Faktörü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim boyunca bilimsel yönden her türlü desteği vererek beni yetiştiren, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, tezimin danışmanlığını üstlenen ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ayşen HÖL, Yrd. Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL, Yrd. Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Arş. Gör. Dr. Sevil SÖYLEYİCİ başta olmak üzere her zaman bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmaları boyunca desteklerini ve arkadaşlıklarını esirgemeyen analitik kimya araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim boyunca yardımlarını esirgemeyen bakteriyoloji araştırma laboratuvarındaki arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili babam, annem ve ağabeylerime sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine proje (BAP, 2014 FBE011) desteğinden dolayı teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte artan çevre kirliliği ve bunun önemli bir sonucu olarak eser elementlerin nicelik ve nitelik açısından daha fazla araştırılması, canlı hayatı açısından zorunlu hale gelmiştir. Tabiattaki tüm canlılar için eser element düzeylerinin belirli bir sınırlar içerisinde olması gerekliliği bu konudaki hassasiyeti daha da arttırmaktadır. Bazı elementlerin çok az miktarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin yaşamsal faaliyetler üzerindeki etkilerini açıkça göstermektedir. Diğer taraftan sanayi ve teknoloji açısından eser elementler oldukça önem kazanmıştır. Son teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan düşük oranlardaki elementler, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Bu sebeple eser element analizleri, tıp, farmakoloji, biyoloji, kimya, ziraat, elektronik, malzeme bilimi, çevre kirliliği gibi araştırma alanlarında oldukça önem taşımaktadır.

Bir örnekteki mg/kg, µg/kg veya mg/L, µg/L düzeyindeki element derişimi eser element derişimi olarak tanımlanır. Bu derişimde olan elementlere ise eser elementler denir.

Birçok kimyasal analiz yöntemi, eser elementle bileşenler arasındaki büyük derişim farkı sebebiyle eser analizde kullanılamazlar. Doğrudan kullanılabilen yöntemler oldukça az sayıdadır. Nötron aktivasyon analizi (NAA) (Marques ve diğ. 2000), indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) (Iwashita ve diğ. 2006), atomik emisyon spektroskopisindeki (AES) (Zachariadis ve Sahanidou 2009) bazı teknikler, x ışınları yöntemleri ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) (Elçi ve diğ. 2009) sınırlı olarak doğrudan analiz için kullanılabilen yöntemlerdir.

Genellikle alevli AAS' de uygun matrikslerde µg/mL'lik derişim düzeyindeki eser analit tayinleri doğrudan yapılabilir. Katı örneklerin çözülmesinde kullanılan asitleri de içeren yüksek matriks bileşenleri, sulu ortamda hazırlanan kalibrasyon standartlarının kullanıldığı yöntemlerde tayinlerin doğruluğunu bozar. Elektrotermal atomlaştırıcı AAS (ET-AAS) ile birçok element µg/L düzeyinde tayin

edilebilmektedir. Ancak ET-AAS'de matriks etkileri, eser element tayininde alevli AAS' ye göre daha büyük bir problem oluşturur. Sonuçta $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki elementlerin doğrudan tayinleri hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de sırayla düşük derişim ve matriks etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Bu problemler sebebiyle, eser element analizinde tayin öncesi bir ön işlemin uygulanması zorunludur. Bu ön işlemlerden en önemlisi, eser elementin ana bileşenden veya bulunduğu ortamdaki ayrılıp nispeten daha küçük bir çözelti hacmine deriştirilmesidir. Analitik kimyada bu yöntemlere zenginleştirme veya ön deriştirme denir (Kartal 2004).

Analitik kimyada zenginleştirme işleminde eser elementler, bir başka ortamdaki alındığı için çoğu zaman ortam derişimi söz konusudur. Geliştirilen zenginleştirme yöntemleri ekstraksiyon, iyon deriştirme (Mesquita ve diğ. 2004), birlikte çöktürme (Saraçoğlu ve Soylak 2010, Saracoglu ve diğ. 2006) ve katı faz ekstraksiyonunu (Nomngongo ve diğ. 2013) esas almaktadır. Organik çözücülerin daha az kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerde çalışma olanağı sunması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygındır. Akışa enjeksiyonlu sistemlerle de katı faz ekstraksiyonunun daha kolay kombine edilebilmesi diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır (Kim ve diğ. 2009, Sigrist ve diğ. 2011).

Katı faz ekstraksiyonunda genellikle çeşitli adsorban ve iyon deriştirici reçine ile dolgulu kolonlar kullanılmaktadır. Yüksek seçicilik ve kapasitelerinin yanı sıra, asidik ve bazik ortamlara dayanıklılıkları ile adsorban karakterli destek maddeleri bu alanda yaygın kullanıma sahiptir. Bunlar arasında Amberlit türü reçineler, C-18 bağlı silika, aktif karbon, alümina ve Chromosorb serisi reçineleri örnek gösterilebilir. Katı faz materyali olarak kullanılan reçineler arasında Amberlit XAD türü reçinelerin kullanımı daha yaygındır. Amberlit XAD-2, 4, 7, 8, 1180 vb. reçineleri çeşitli ortamlardan eser elementlerin zenginleştirilmesinde oldukça çok uygulama alanı bulmuştur (Narin ve diğ. 2004, Tunceli ve Türker 2000, Jain ve diğ. 2009).

2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Element

Eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak ‘‘Eser Derişim’’ aralığı zaman içerisinde değişmiştir. 1940’lardan önce % 10^{-1} – 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} – 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} – 10^{-8} eser derişimi olarak belirlenmiştir. İlk sistematik tanımlamayı Kaiser önermiştir. ppm ve ppb tanımlarını Kaiser vermiştir. Son zamanlarda kullanım şekline göre ise % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ultra eser olarak bilinmektedir (Höl, 2005).

Eser analizler, eser derişimdeki element ve bileşenlerin analizini kapsamaktadır. Bu nedenle hem organik hem de inorganik eser analiz analitik kimyanın ilgi alanlarındandır. Bu yüzden eser analiz spektroskopik, kromatografik, elektroanalitik, aktivasyon ve kütle spektroskopik teknikler gibi bir çok farklı aletsel teknikleri gerektirmektedir.

Eser element analizi, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser analizde örnek alma aşamasında problem başlar. Özellikle katı örneklerde homojen olmayan bir eser element dağılımı olabilir. Uygun örneğin alınması halinde, tayinde kullanılacak olan aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar problem oluşturur. Eser elementin derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilmez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır. 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 ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır (Mihçioğur 2007).

2.2 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri

Eser elementlerin tayinleri nükleer, elektroanalitik, kromatografik ve yaygın olarak da spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içerisinde spektrofotometri ve AAS, bağıl olarak ucuzlukları ve pratiklikleri sebebiyle daha çok kullanılmaktadır. Eser element analizlerinde örnek alma, matriks etkisi, aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması, kalibrasyon için uygun standartların bulunmaması, doğrudan tayin için analitin uygun olmaması önemli problemler olarak bilinmektedir. Bu problemlerin giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemlerine ihtiyaç vardır.

Zenginleştirme yöntemleri, analitleri matriks ortamdan ayırarak daha küçük bir hacimde toplanmasını sağlar. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle; eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi arttırılırken, bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirildiği için zemin ve diğer girişimleri azalır (Elçi 2001). Büyük numune miktarı ile çalışıldığında numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlemiş olur. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki ölçüt kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Mizuike 1983).

$$\%R = (Q/Q_0) \times 100$$

Burada;

Q_0 = Numunede bulunan analitin miktarı

Q = Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analitin miktarıdır.

İdeal ayırma işlemi için $R = 100\%$ olmalıdır. Pratikte $\%99$ 'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. $\%95$ 'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Diğer önemli ölçütler deneysel ve teorik deriştirme faktörleridir. Deneysel deriştirme faktörü (EF : enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası ulaşılan analiz çözeltisi hacmine oranıdır. Bu iki değer birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür (Kaymakçı 2014).

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı vazgeçilmez faktörlerdir. Özellikle bir önderiştirme yöntemi ile bir tayin tekniğinin kombinasyonunun en önemli amaçlarından birisi bu iki ölçütte önemli iyileştirme sağlamaktır. Gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Detection), zemin gürültüsünden belirli bir güven düzeyi ile ayırt edilebilen sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tayin edilebilen derişim olup, LOD ile benzer bir yolla hesaplanmakla birlikte farklı güven düzeyi ile hesaplanır.

2.3 Önderiştirme Yöntemleri

Eser element analizinde örnek alma, aletin gözlenebilme sınırının ve örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi), kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler, doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması önemli problemlerdendir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve önderiştirme işlemleri uygulanır. Aşağıda önderiştirme yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Özütleme, uygun bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Basit ve hızlı olması nedeniyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise su ile karışmayan organik çözücülerdir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin derişimleri arasındaki oran denge halindedir. Bu oran aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$k = C_0 / C_w$$

Buradaki k dağılma sabiti, C_0 organik fazdaki çözünen maddenin derişimi, C_w ise sulu fazdaki çözünen maddenin derişimidir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde, ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğesinde ise sulu fazdaki eser elementler, şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılan ise ikincisidir (Kaymakçı 2014).

2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Ortamın pH'sı incelenerek seçimlilik sağlanır.

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, toplayıcı adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltilisine, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerinde adsorplanırlar, toplayıcı çökelekler organik ya da inorganik karakterli olabilir.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. 50-200 mL'lik örnek için 2-3 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır (Kaymakçı 2014).

2.3.3 Uçuculaştırma Yöntemi

Bu yöntem, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma matriksin uçurulması ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak inorganik eser analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

2.3.4 Elektrobiriktirme Yöntemi

Elektrobiriktirme, çeşitli elektrolit çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle eser miktardaki ağır metallerin toplanarak ve sonra küçük hacim içerisine sıyrılarak yapılan bir zenginleştirme yöntemidir. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.5 Flotasyon (Yüzdürme) Yöntemi

Flotasyon, sulu çözeltilerde bulunan iyonların, gaz kabarcıkları yardımıyla çözeltili yüzeyine çıkarılması tekniğidir. Hidrofobik maddeler gaz kabarcıklarına kolaylıkla tutunurlar ve yüzeye çıkarlar. Bu amaçla eser elementleri toplayıcı yüzey aktif maddeler kullanılır. Hidrofilik maddeler yüzey aktif maddelere tutturulur, daha sonra flotasyon tekniği uygulanır. Flotasyon tekniği, özellikle sanayide metallerin geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Son yıllarda flotasyon tekniği, ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

2.3.6 İyon Değiştirme Yöntemi

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme işlemi de geniş olarak uygulanmaktadır. İyon değiştirme işleminde, iyon değiştirici reçinelerden eser düzeyde metal iyonları içeren çözeltiler geçirilerek reçinelerde tutunmaları sağlanır. Reçinede tutunan iyonlar daha küçük hacimdeki bir çözücü ile reçineden geri alınarak deriştirilir.

İyon değişimi, bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlarla sağlanır. İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre iyon değiştiriciler anyon ve katyon değiştiriciler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Anyon değişimi reçinedeki bazik gruplar tarafından gerçekleştirilir. Bunlara anyonik veya bazik reçineler denir. Bu reçineler genelde hidroksil (OH⁻) veya klorür (Cl⁻) formundadır. Katyon değişimi reçinedeki asidik gruplar üzerinden gerçekleşir. Bunlara katyonik veya asidik reçineler denilir. Genelde iyonlar H⁺ ile yer değiştirirler. Fakat sodyum formunda olan türleri de vardır. Bu iki grubun arasında amfoter özellik gösteren iyon değiştiriciler de vardır.

2.3.7 Katı Faz Özütleme Yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde tutunmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde

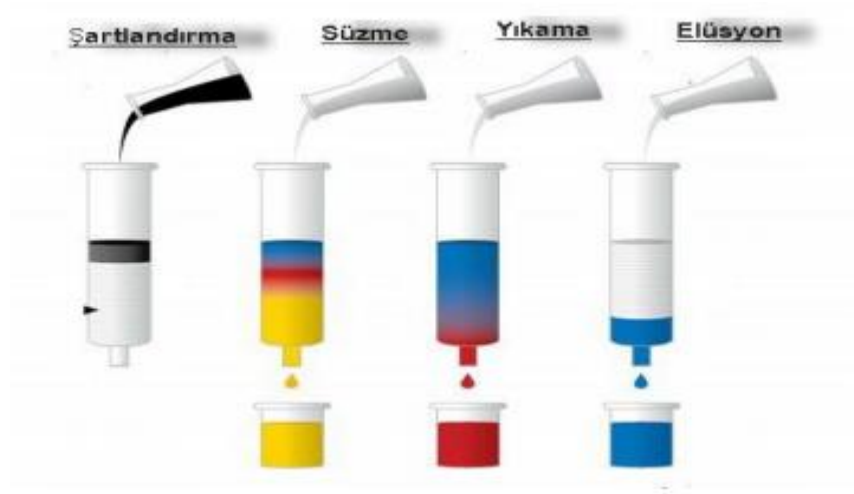
edilebilmesinden dolayı en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem bir çok önemli avantaja sahiptir. Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonundan hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun elüentün küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Katı faz özütlemeye elüent olarak organik çözücüler ile seyreltik asit ve baz çözeltilerin çok küçük miktarı kullanılır.

Katı faz özütleme yönteminin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye zenginleştirme faktörü 1000 ve daha fazla olabilmektedir. Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle "hat-üstü" zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değıştirici reçineler kullanıldığı gibi şelatlayıcı reçineler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağlı silikajel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir. İyon değıştiricilerin seçimliliği az ve kapasiteleri düşüktür.

İyon değıştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşabildiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleyme ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı amberlit XAD serisi reçinelerdir.

Katı faz özütleme yöntemi genelde çalkalama, süzme ve kolon teknikleri kullanımıyla uygulanır. Çalkalama tekniğinde analitin içinde bulunduğu çözeltiliye, katı faz maddesi ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözeltiliye uygun tekniklerle tayin edilir. Katı faz doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir.

Süzme tekniğinde analit çözeltisi uygun kompozisyona getirildikten sonra adsorban membran veya hazırlanan katı faz filtresinden süzülür. Filtre veya membran doğrudan çözülerek elde edilen çözelti ya da yüzey analiz yöntemleri ile katı faz analiz edilir. Membranlar farklı kimyasal özelliklerde elde edilebilir. Kolon tekniğinde 35 mg–5 g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta hazırlanan kolonlar kullanılır. Ancak eser analizde 50–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. Hat üstü çalışmalarda kolon boyutu ve adsorban miktarı küçülür. Katı faz özütlemesi 4 temel işlemden oluşur (Şekil 2.1). Öncelikle kolon dolgu maddesi koşullandırılır. Sonra analiti içeren örnek çözeltisinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamakta matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygun bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Çoğu zaman analitler tutulurken matriksin diğer bileşenleri kolonu terk eder. Son basamakta, analiti desorbe etmek için yeterli güçte küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile elde edilir.



Şekil 2.1: Katı faz ekstraksiyonu için genel işlem basamakları

3. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ VE ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMLARI

Değişik monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD kopolimerleri geniş yüzey alanına, sert ve değişmeyen gözenekli yapılara sahiptir. Bu özelliklerine ilaveten organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı dayanıklı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile uzunca bir süreden beri katı faz ekstraksiyonu ile eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirmesinde katı faz olarak doğrudan veya modifiye edilerek sıklıkla kullanılmaktadır.

XAD-1, 2, 4, 1180, 2000 ve 2010 reçineleri Polistiren-Divinilbenzen (PS – DVB) yapılı olup hidrofobik poliaromatik karakterli polimerlerdir. XAD-7, 8, 9 ve 11 PAE yapılı olup orta dereceli polariteye sahiptirler. Bu XAD kopolimerleri serisi içinde yüzey alanı arttıkça adsorbsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Amberlit XAD kopolimerlerinin organik yapılı maddeleri absorplamasından hareketle, eser düzeydeki metal iyonlarının da şelatları halinde adsorplanacağı düşünülmüş ve bu reçineler eser element zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Amberlit XAD kopolimerlerinin özellikleri Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Bazı Amberlit XAD reçineleri ve yapı özellikleri (Kartal 2004).

REÇİNE	Genel Yapı	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å ^o)	Tanecik Boyutu	
				mesh	µm
XAD-1	PS-DVB (PA)	100	205	20 - 60	480- 250
XAD-2	PS –DVB (PA)	300	90	"	"
XAD-4	PS –DVB (PA)	750	50	"	"
XAD-7	MP –PAE	450	90	"	"
XAD-8	PAE	140	240	"	"
XAD-16	PS-DVB (PA)	800	100	"	"
XAD-1180	PS-DVB (PA)	600	300	"	"
XAD-2000	PS-DVB (PA)	580	0,64	"	"

Eser element deriştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan Amberlit XAD reğinelerinin bazı uygulamaları aşağıda özetlenmiştir.

Panahi ve diğ. (2009), Amberlit XAD–4 reçinesini azolama reaksiyonu ile m-fenilendiamin ile fonksiyonlandırımış, ICP–AES ile su örneklerinde rodyum nderiştirip tayin etmişlerdir.

Uzun ve diğ. (2001), Amberlit XAD–4 dolgulu kolonda bakır, demir, kurşun, nikel, kadmiyum ve bizmut eser iyonlarını dietilditiyokarbamat şelatları halinde önderiştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntem atık su örneklerine uygulanmış ve bu iyonları AAS ile tayin etmişlerdir.

Jain ve diğ. (2009), iki makrosiklik kaliks[4]pirrol kenetleme reaksiyonu ile iki yeni Amberlit XAD–2 reçinesi sentezlemişlerdir. Sentezlenen reçinelerde bakır(II), inko(II) ve kadmiyum(II) iyonları için önderiştirme ve ardışık ayırma yöntemi geliştirilmiş, doğal su örneklerine uygulanmıştır.

Venkatesh ve diğ. (2007), modifiyeli Amberlit XAD–16 reçinesi ile mangan(II), inko(II), nikel(II), kurşun(II), kadmiyum(II), bakır(II), demir(III) ve kobalt(II) elementlerinin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem nehir suyu, sentetik su, süt tozu ve vitamin tabletlerine uygulamıştır.

Rajesh ve diğ. (2008), Amberlit XAD–4 reçinesi üzerinde krom(VI)'yı difenil karbazit kompleksleri halinde alıkoyarak, uygun elüent türü ile geri kazanılmasına bağlı olarak bir katı faz özütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntemi katkılı su örneklerine ve elektro atık su örneklerine uygulamışlardır.

Sharma ve Pant (2009), gallik asitle modifiye edilmiş Amberlit XAD–16 reçinesini kullanarak sulu örneklerden krom(III), Mangan(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntemde pH etkisi, örnek hacim etkisi, numune akış hızı ve zaman etkisi gibi parametreler incelenmiş, yöntem fabrika atık suyu ve nehir suyuna uygulanmıştır.

Bulut ve diğ. (2007), eser düzeydeki bazı geçiş metallerini difenilkarbazit kompleksleri halinde Amberlit XAD–2000 dolgulu kolonda alıkoyarak, asetondaki 1 mol/L HNO₃ çözeltisi ile elüe etmişlerdir. Geliştirilen yöntemde örnek çözelti pH'ı, ligand miktarı, ligand türü ve konsantrasyonu, akış hızları gibi parametreler incelenmiştir. Önerilen yöntem kara lahanada (*Brassica oleracea* var. *acephala*) ve doğal sulara uygulanmıştır. Prosedürün doğrulanması sertifikalı referans maddelerle gerçekleştirilmiştir.

Karadaş ve Kara (2013), yeni bir şelatlayıcı reçine sentezleyerek kadmiyum, kobalt, bakır, kurşun, mangan ve nikel elementleri için on-line önderiştirme sistemi geliştirmişler ve akışa enjeksiyonlu FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntem başarılı bir şekilde su örneklerine ve tahıl sertifikalı referans madde gibi gıda örneklerine de uygulanmıştır.

Elçi ve diğ. (2008), demir(III), kurşun(II) ve krom(III) elementlerinin FAAS ile tayinleri için Amberlit XAD–2000 dolgulu kolonda ayırma ve zenginleştirme prosedürü geliştirmiştir. Yöntemin verimliliği pH, reçine miktarı, örnek hacmi, akış hızı ve elüent tipi gibi parametrelerle optimize edilmiş, yöntem kaplıca suyu ve içme suyu örneklerine uygulanmıştır.

Elçi ve diğ. (2007), Amberlit XAD–2000 dolgulu kolonu kullanarak eser düzeydeki altın(III) iyonlarını kloro kompleksleri halinde kolonda tutturup uygun elüent ile kantitatif geri kazanmıştır. Bazı parametreler incelendikten sonra altının optimum koşullarda tayin sınırı 2µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu yapay deniz suyunda kontrol edilmiştir.

Solangi ve diğ. (2009), Aminlenmiş Amberlit XAD–4 reçisini sentezlemiş, IR ve elementel analiz ile yapıyı aydınlatmışlardır. Sentezlenen reçine ile sulu ortamlardan florür giderimi çalışmışlardır. Optimum pH 9 olarak belirlenmiş, 10% HCl çözeltisi ile kolondaki F⁻ iyonlarını elüe etmişlerdir. Aminlenmiş amberlit XAD–4 reçinesinin F⁻ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 5,04×10⁻³ mol/g olarak belirlenmiştir.

Bahatti ve diğ. (2013), aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile sulu ortamdan batch yontemiyle krom(VI) iyonlarının giderimi ile ilgili bir ęalıřma sunmuştur. Yontemi pH, katı faz miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerle optimize etmişlerdir. Deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Dublinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin denge izotermi ile analiz edilmiştir. Kinetik tutunma dengeleri ikinci yalancı dereceden olduğunu gostermiştir.

4. KROM

4.1 Kromun Genel Özellikleri

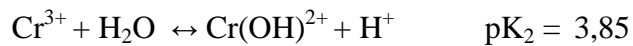
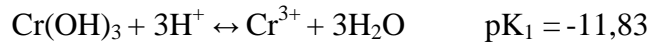
Kromun genel özellikleri,

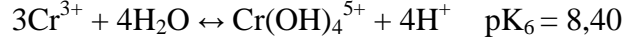
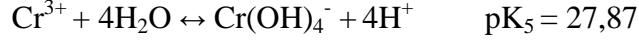
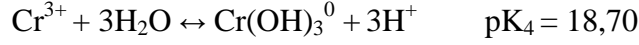
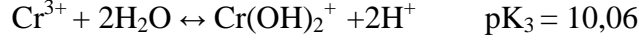
Atom ağırlığı	:	24
Atom numarası	:	51.996
Atom hacmi cm ³	:	7.23
Yoğunluğu g/cm ³	:	7.14
Kaynama noktası	:	2642 °C
Erime noktası	:	1900 °C
Oksidasyon basamakları	:	2 ⁺ , 3 ⁺ , 6 ⁺
Elektron dağılımı	:	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Kristal yapısı	:	Hacim merkezli kübik,

olarak özetlenebilir.

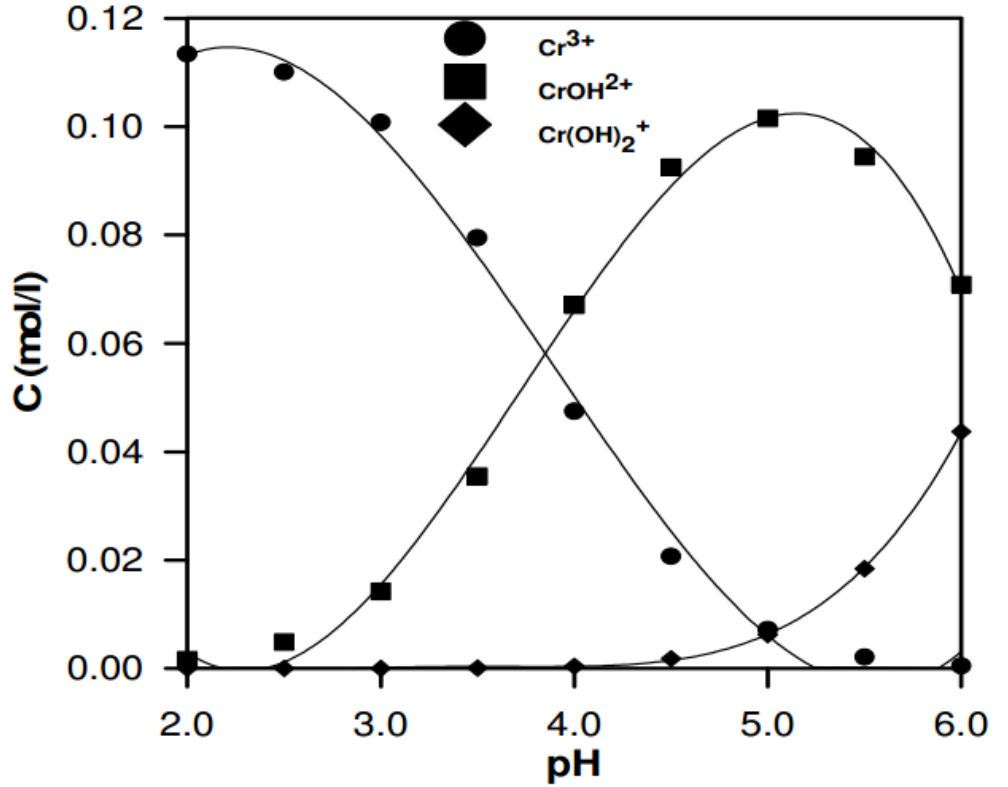
Krom(II), krom(III)'e hızla okside olmasına rağmen krom(VI), krom(III)'e yavaş indirgenmektedir. Cr³⁺, Cr(OH)₃ veya Cr₂O₃ formlarına hızlıca hidroliz olurlar. Mavimsi beyaz renkli parlak metaldir. Yüksek nemli ortamlarda bile okside olmaz. Seyreltik HCl ve H₂SO₄ ile reaksiyon verir. HNO₃ ile reaksiyon vermez.

Krom türlerinin hidroliz sabitleri şöyledir:





pH'ya bağılı olarak çözültide bulunabilecek krom(III) türlerinin miktarı araştırılmış ve bulunan deneme sonuçları orijinal verilerle ([Cr] = 0,115 mol/L) çizilen diagram Şekil 4.2'de gösterilmiştir (Yalçın 2004).



Şekil 4.2: pH ya bağılı olarak krom(III) türleri

4.2 Kromun Önemi

Krom sulu sistemler içerisinde krom(III) ve krom(VI) olmak üzere farklı oksidasyon basamaklarında bulunur. Canlı organizmalarda gerekli eser element iyonu olan krom(III)'ün, insan vücudunda glukoz tolerans faktörünün

ayarlanmasında önemli bir rolü vardır. Krom(VI) ise toksik ve kansorejendir. Bu farklılık kromun bu iki iyonunun kalitatif ve kantitatif tayinlerini önemli hale getirir.

Krom, demir çelik, deri, tekstil sanayileri, elektrik, bobin kaplama, pil ve akü üretim endüstrisi olmak üzere diğer kimya sanayi ve farklı endüstriyel alanlarda çok fazla kullanım alanı bulmuştur. Krom atık miktarının en fazla olduğu endüstri dalı deri ve demir çelik üretimidir. Geniş kullanım alanına sahip olan krom elementinin doğal ortama salınımı da yüksek oranda kirlilik yaratmaktadır. Doğal sularda ortamın pH'sına bağlı olarak krom(III) iyonu için bulunma olasılığı en yüksek olan türler $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^+$ ve krom(VI) iyonu için HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} dir (Tan 1998).

Krom(III) canlılar için önemli bir besin ögesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilmektedir. Fakat gereğinden fazla krom(III) alımı deri döküntüleri gibi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Krom(VI) insanların sağlığı açısından bir tehlikedir. Krom(VI)'nın neden olduğu deri dökülmeleri, mide rahatsızlıkları, ülser, solunum problemleri, zayıflamış bağışıklık sistemi, böbrek ve karaciğer hastalıkları, genetik materyalde bozukluk ve akciğer kanseri gibi hastalıklar sayılabilmektedir (Duran 2010).

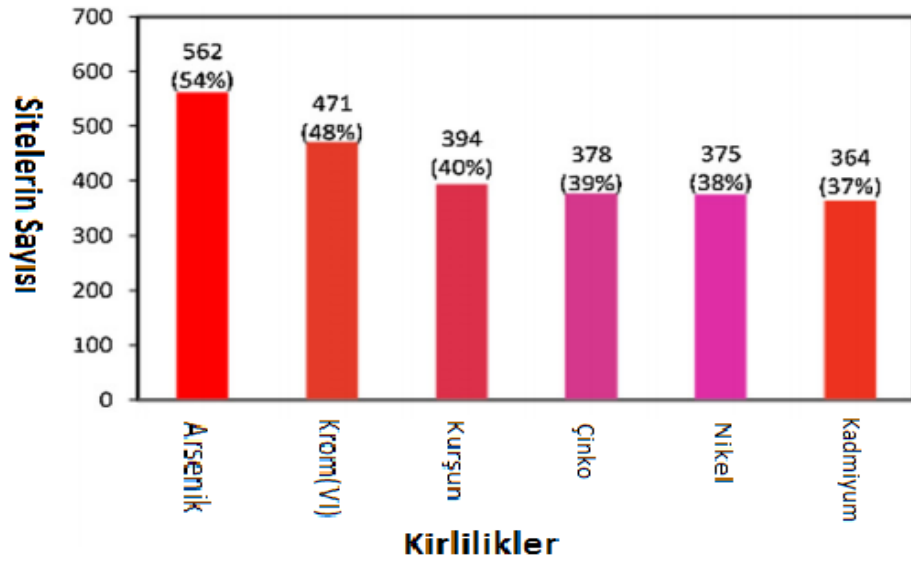
Krom en sık kullanılan metal kirleticilerden biridir ve Superfund programının (EPA) öncelikli listesinde son 15 yıldır ilk 20 tehlikeli kirleticiler arasında yer almaktadır (Hryciw ve diğ. 2012). Krom cevherleri çeşitli formlarda bulunmaktadır, ancak ekonomik olarak ekstraksiyon şekli kromit mineralidir. Spinel formda bulunan kromit minerali suda çözünmemektedir. Kromit cevherinin 2010 ve 2011 yılındaki maden üretimi sırasıyla toplam 23,700 ve $24,000 \times 10^3$ metrik tondur. Dünyada toplam $> 480 \times 10^6$ metrik ton rezerve olduğu düşünülmektedir. Tablo 4.2'de bazı ülkelerin kromit cevheri rezervleri ve sevkiyat değerleri gösterilmiştir (Dhal ve diğ. 2013).

Tablo 4.2: Kromun dünya rezervi ve üretimi

Ülke	Rezervler	Üretim ('000 ton)				
		2007	2008	2009	2010	2011
Yeryüzünde toplam (Yaklaşık)	>480,000	23,900	23,600	18,700	23,700	24,000
Hindistan*	54,000	4873	3980	3372	3800	3800
Kazakistan	220,000	3687	3552	3333	3830	3900
Güney Afrika	200,000	9647	9683	6865	10,900	11,000
Amerika Birleşik Devletleri	620	-	-	-	-	-
Finlandiya	-	556	614	247	-	-
Türkiye	-	1679	1886	1770	-	-

* 2007-2008, 2008-2009 ve 2009-2010 yıllarında Hindistan'da kromit üretimi sırasıyla, 4,9 milyon ton, 4,1 milyon ton ve 3,4 milyon ton oldu.

Krom(III) katı yüzeye tutunma eğilimi gösterebilir yada zayıf asidik ve alkali ortamlarda hidroksitleri halinde çökebilmektedir. Krom(VI) tüm pH larda çözünebilir. Bu sebeple krom(III) akiferlerin ve yüzey suların kirlenmesinde yüksek potansiyele sahiptir. Krom(VI) Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Çevre Koruma Ajansı'nın belirlediği en yaygın kirleticiler (Dhal ve diğ. 2013).

4.3 Krom Türlemesi ile İlgili Çalışmalar

Krom türlerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri doğal ortam ve canlı organizmalar üzerindeki etkilerinden dolayı önemlidir. Bu türlerin tayinleri için öncelikle yöntem geliştirilmektedir. Eser miktardaki krom iyonlarının tayini her zaman mümkün değildir. Bu yüzden öncelikle bulunduğu karmaşık ortamdan uzaklaştırılmalı ve ön deriştirme işlemi uygulanarak tayin edilebilir hale getirilmelidir. Günümüzde krom türleme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Metot seçerken metodun pratikliği, maliyeti, analiz süresi ve uygulanabilirliği önem arz etmektedir. Aşağıda bazı krom türlemesi çalışmaları verilmiştir.

Filik (2002), Amberlit XAD-2 reçinesine, 5-palmitoil-8-hidroksikinolin ligandını immobilize ederek krom(III) iyonlarının deriştirme ve türlemesinde kullanmıştır. pH, akış hızı, tuz etkisi, bazı metal katyonları ve sorpsiyon gibi parametrelerle yöntemi geliştirmiştir. Kolonda alıkonulan krom(III) iyonlarını HCl çözeltisiyle elüe etmişlerdir. Elüe edilen krom(III) iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Toplam krom miktarını ise krom(VI) iyonlarını hidroksilamin ile krom(III) iyonlarına indirgeyerek tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntemi göl suyuna ve krom kaplamada uygulamışlardır.

Demirata (2001), krom türlemesi çalışması için Melamin-Üre-Formaldehit (MÜF) reçinesini kullanarak krom(VI) iyonlarının reçine üzerinde tutunmasını sağlamış ve zenginleştirmiştir. Tutunan krom(VI) iyonlarını elüe ederek FAAS ile tayin etmişlerdir. Toplam krom miktarını hidrojen peroksit kullanarak krom(III) iyonlarını Krom(VI) iyonlarına yükseltgeyerek tayin etmişlerdir.

Tüzen ve Soylak (2006), gerçek örneklerde krom türlemesi için krom(III) iyonlarının ditizon ile kompleksinin Chromosorb 108 reçinesinde adsorpsiyonunu esas alan yeni bir metot önermişlerdir. Krom(VI) iyonlarını konsantre H₂SO₄/etanol çözeltisiyle krom(III) iyonlarına indirgeyip toplam krom miktarını tayin etmişlerdir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesini 4,5mg/g krom(III) olarak belirlemişlerdir. Krom(III) iyonu için tayin sınırı (LOQ) 0,75g/L bulmuşlardır. Yöntemi gerçek örnekler ile sertifikalı referans maddelere başarıyla uygulamışlardır.

Sun ve Wu (2012), bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle ultra eser derişimdeki krom(III) iyonları için yöntem geliştirmiş ve GFAAS ile tayin etmiştir. Krom(VI) iyonlarını krom(III) iyonlarına indirgedikten sonra toplam krom miktarını tayin etmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 83.5, tayin sınırı (LOQ) 0,02 µg/L olarak bulmuşlardır. Yöntemi insan kanı serumunda uygulamışlardır.

Hirita ve diğ. (2000), deniz suyunda on-line önderiştirme kolon yöntemiyle krom(III) ve toplam kromu ICP-MS ile tayin etmişlerdir. Krom(VI) iyonlarını hidroksilamin ile krom(III) iyonlarına indirgemişlerdir. Yöntemin doğruluğunu sertifikalı referans maddelerle kontrol etmişlerdir.

Tüzen ve Soylak (2007), çok duvarlı karbon nanotüb (MWNTs) dolgulu kolonda krom türlemesi için yeni bir metot geliştirmişlerdir. MWNTs üzerine krom(VI) – Amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC) ligandı ile kompleksleri halinde tutunması sağlanmış ve elüe edilmiştir. Krom(III) iyonlarının hidrojen peroksit ile Krom(VI) iyonuna yükseltgeyerek toplam kromu hesaplamışlardır. Krom(VI) iyonunun tayin sınırını (LOQ) 0,9 mg/L olarak bulmuşlar, MWNTs' ün adsorpsiyon kapasitesini ise 9,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemi doğal su örneklerine uygulamışlardır.

Uluozlu ve diğ. (2009), krom türlemesi için yeni bir metot sunmuşlardır. Ni²⁺/2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit in birlikte çöktürme yöntemiyle krom(III) iyonlarının çökmesi sağlanmış kantitatif olarak kazanmışlardır. Krom(VI) iyonlarını H₂SO₄ ve etanol ile krom(III) iyonlarına indirgeyerek yöntemi uygulamış, toplam krom miktarını bulmuşlardır. Deriştirme faktörünü 50, gözlenebilme sınırını (LOD) 1,33µg/L olarak hesaplamışlardır. Geliştirilen metodu başarıyla doğal su ve gıda (balık, beyaz peynir, siyah çay, haşlanmış buğday, dana eti) örneklerine uygulamışlardır. Yöntemin doğruluğunu çay, çalı dalı ve yaprakları sertifikalı referans maddeler ile göstermişlerdir.

Sadeghi ve Moghaddam (2012), eser miktardaki krom iyonlarının türleme ve deriştirilmesi için iyonik sıvı ile tuzlu örneklerden sıcaklık kontrollü ekstraksiyonu esas alan bir metot geliştirmiştir. Ekstarkte edilen krom iyonları elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemin tayin sınırı

krom(III) ve krom(VI) için sırasıyla 5,40 ng/L ve 2,45 ng/L dir. Geliştirilen yöntem su ve idrar örneklerine başarılı olarak uygulanmıştır.

Hazer ve Demir (2013), yeni bir adsorban sentezlemişler ve krom türlemesi için bu adsorbanı kullanarak bir metot geliştirmişlerdir. Sulu ortamdaki krom(VI) iyonlarını pH:2 de kantitatif alıkonması sağlanmıştır. Krom(VI) için bazı parametreler incelenmiş, toplam krom miktarının bulunabilmesi için krom(III) iyonlarının $KMnO_4$ ile krom(VI) iyonlarına yükseltgenmesi sağlanmıştır. Yöntem akarsu ve atık sulara ve sertifikalı referans maddeye uygulanmıştır.

Chen ve diğ. (2014), titanyum nanotüplerle dolgulu mini kolon kullanarak çay yapraklarında ve demleme çayda krom türlemesi yapmış, ICP-MS ile tayini gerçekleştirmiştir. Toplam krom, krom(VI)'nın krom(III)'e indirgenmesinden sonra tayin edilmiştir. Yöntem sertifikalı referans maddelere uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Corazza ve diğ. (2014), çapraz bağlı ko-polimer (metakrilik asit ve polivinil imidazol) sentezlemiş ve analizlerle yapıyı aydınlatmışlardır. Sentezlenen ko-polimer krom türlemesi için katı faz olarak kullanılmış ve akışa enjeksiyon sistemiyle FAAS de tayin edilmiştir. Çeşitli su örneklerine uygulamışlardır.

Ünsal ve diğ. (2014), geliştirdikleri sıvı sıvı mikro ekstraksiyon yöntemiyle krom türlemesi çalışmış, mikro enjeksiyon yöntemiyle FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirdikleri mikroekstraksiyon prosedürünü krom türlemesi için çeşitli su örneklerinde, toplam krom tayini için ekmek, buğday ve saç numunelerine uygulamıştır. Yöntemin doğruluğu için sertifikalı referans maddelere de uygulamışlardır.

5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

5.1 Giriş

Atomik spektroskopisi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanır. Temel haldeki element atomlarının ışın absorpsiyonuna dayanan yöntem atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) denir. Absorbans değeri temel haldeki atom sayısı, dolayısıyla elementin derişimiyle orantılıdır. Bu nedenle absorplanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılır.

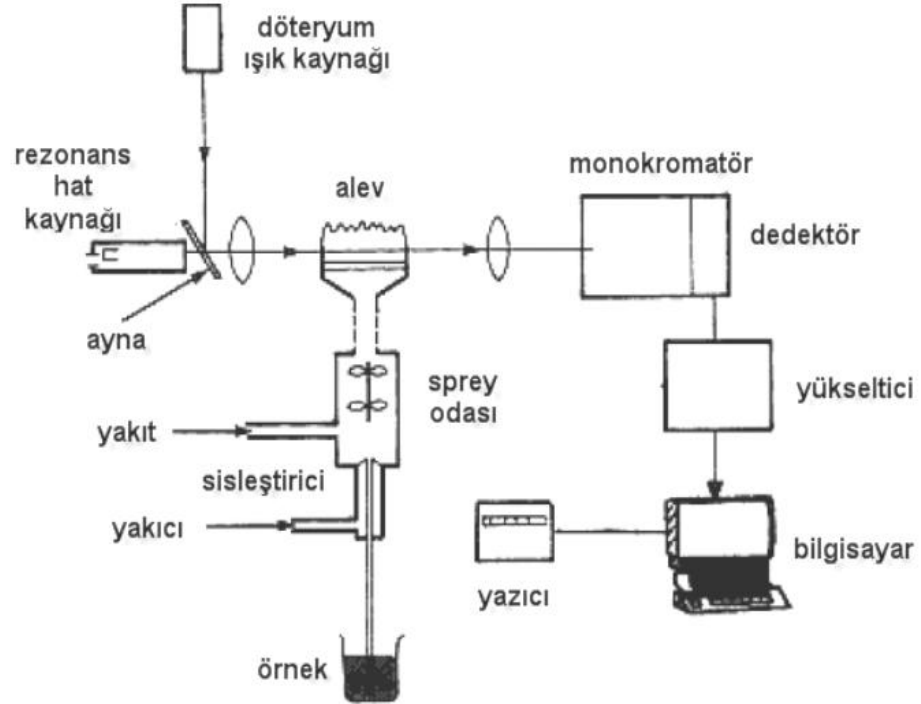
Atomik türlerin spektroskopik tayini, analit atomlarının (veya bazen Fe^+ , Mg^+ gibi element iyonlarının) bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemler için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri; büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Bu nedenle atomlaştırma atomik spektroskopisi için en önemli aşamadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), seçiciliği ve basitliği nedeniyle en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS farmakolojik, atmosferik, jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Chakrapani ve diğ. 2001, Santos ve diğ. 2005, Oreste ve diğ. 2013, Intima ve diğ. 2009).

5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, temel haldeki analiz elementi atomları üzerine absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, örnek üzerine gelen ve absorplanan ışık şiddetlerinin ölçülmesini temel alır. Atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir

atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğerlerinden ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşur. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir.



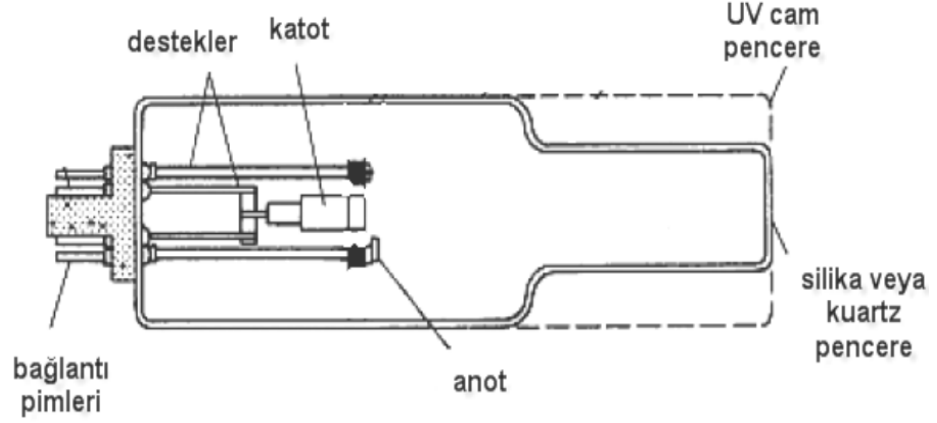
Şekil 5.4: Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri (Gülmez 2010).

5.2.1 Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. AAS’ de kullanılan başlıca ışın kaynakları oyuk katot lambaları (OKL), yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır. Bunlar arasında AAS’de en yaygın kullanılanları oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır.

Oyuk katot lambası, argon ve neon gibi inert bir gazla doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 5.5). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan yapılır. Katodun çapı 3-5 mm’ dir. Anot kalınca bir tel olup tungsten, nikel, tantan gibi

metallerden yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 5.5: Oyuk katot lambası

Lambadaki anotla katot arasında belirli bir potansiyel uygulandığında lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarının kopmasına neden olurlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyededir ve temel seviyeye geçerken katottaki elementin karakteristik ışınmasını yaparlar.

5.2.2 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan analit ışınları bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışmadan dolayı oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, örnekteki iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine ve örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır (Welz 1985).

Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

5.2.3 Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar, en eski ve hala en yaygın kullanılan atomlaştırıcılardır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur, ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter elementlerdir. Bu refrakter elementler için azot protoksit (N₂O)/asetilen alevi kullanılır (Tablo 5.3).

Tablo 5.3: Bazı gaz karışımlarının karakteristikleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı gaz	Yanma hızı (ms ⁻¹)	Alev Sıcaklığı (K)
Propan	Hava	0,8	1900
Hidrojen	Hava	4,4	2000
Asetilen	Hava	2,7	2450
Hidrojen	Nitroz Oksit	3	2850
Asetilen	Nitroz Oksit	5	2950
Hidrojen	Oksijen	37	2800
Asetilen	Oksijen	25	3100

5.2.4 Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar arasında en popüler olanı grafit fırındır. Grafit fırının sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

Kurutma: Çözücü buharlaştırılır.

Külleleme: Çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır.

Atomlaşma: İlgilenen elementin gaz halinde atomların elde edildiği sıcaklıktır.

Temizleme: Sıcaklık maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm atıkların uzaklaştırılması sağlanır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA), ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve bağıl olarak pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlükleri vardır. Bunlar; elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleriyle çalışabilme (5-50 µL), aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla kullanılabilmesi ve yüksek duyarlık olarak belirtilebilir. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalgaboylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile mümkündür. Katı örneklerin doğrudan analizi ETA ile yapılabilir.

5.3 Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün görevi oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır.

5.4 Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için foto çoğaltıcı tüp kullanılır.

5.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

Duyarlık: Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük birim absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Arsav 2009).

Doğruluk: Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

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.

Gözlenebilme Sınırı (LOD): Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $X = \bar{X}_{k\ddot{o}r} + 3S_{k\ddot{o}r}$ ile bulunan derişimdir. $\bar{X}_{k\ddot{o}r}$, $k\ddot{o}r$ çözeltinin ortalama sinyali ve $S_{k\ddot{o}r}$ 'de standart sapmasıdır. Bulunan X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim (Cx) bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için $k\ddot{o}r$ standart sapmasının bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı (LOQ) denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir.

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

5.6 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Kantitatif Analiz

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Ölçüm Sistemleri

Bu çalışmada krom tayini için Perkin Elmer marka AAS 700 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Çalışma parametreleri Tablo 6.4' de verildi.

Tablo 6.4: Aletsel parametreler

Element	Dalga Boyusu	Yarıklı Genişliği	Lamba Akımı	Alev Akış Hızı	
				Hava(L/min)	Asetilen(L/min)
	(nm)	(nm)			
Krom	357,9	0,7	30	17	2

Çözeltilerin pH ölçümleri WTW pH700 (Almanya) marka pH metre ile yapılmıştır. Deneysel süresince tartımlar için Precisa XB 220A (İsviçre) marka analitik terazi kullanılmıştır. Isıtma işlemleri için Electromantle MA (İngiltere) marka mantolu ısıtıcı kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyonu için Macherey–Nagel (Almanya) marka vakum manifoldu kullanılmış olup, katı faz kolonu Supelco firmasından temin edilmiştir.

6.2 Kimyasallar ve Çözeltiler

Standart çözeltiler, katıdan 1000 ppm derişimde olacak şekilde hazırlandı. Ardından 1000 ppm lik stok çözeltisinden seyreltilerek 100 ppm olarak hazırlanmıştır.

Krom(III) çözeltisi $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich-Almanya) katısından hazırlanmıştır. Krom(VI) çözeltisi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck-Almanya) katısından hazırlanmıştır.

3M HCl çözeltisi % 37 lik Riedel – de Haen (Almanya) marka (d :1,19kg/L) derişik HCl çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

2 mol/L NaOH çözeltisi NaOH (Merck-Almanya) kullanılarak hazırlanmıştır.

Tampon çözeltilerde % 25'lik NH_3 (Merck-Almanya) ve % 100 CH_3COOH (glacial) (Merck-Almanya) kullanılmıştır. Diğer kimyasallar Merck (Almanya) ve Sigma-Aldrich (Almanya) markalarından satın alınmıştır.

Su örneklerinin süzme işleminde MN640w ve MN616 Macherey-Nagel (Almanya) marka süzgeç kağıtları kullanılmıştır.

Çözelti pH'ı yaklaşık 0,0; 1,0 ve 2,0 olması için çözeltideki HCl derişimleri sırasıyla 1; 0,1 ve 0,01 mol/L yapılmıştır.

pH 3-6 arasındaki tampon çözeltiler: 11,7 gram CH_3COONa 'ın 100 mL suda çözülmesi ve pH metre ile istenilen pH'a gelene kadar CH_3COOH damlatılmasıyla hazırlanmıştır.

pH 7 tamponu : 1,24 gram NaH_2PO_4 ve 0,712 gram Na_2HPO_4 100 mL suda çözülerek pH metre ile pH 7 ye ayarlandı.

pH 7,5 ile 10 arasındaki tampon çözeltiler : 10,7 gram NH_4Cl 100 mL suda çözülür ve üzerine NH_3 eklenerek pH metre ile istenilen pH' a ayarlandı.

pH metre ile çalışılmadan önce kalibrasyonları yapıldı.

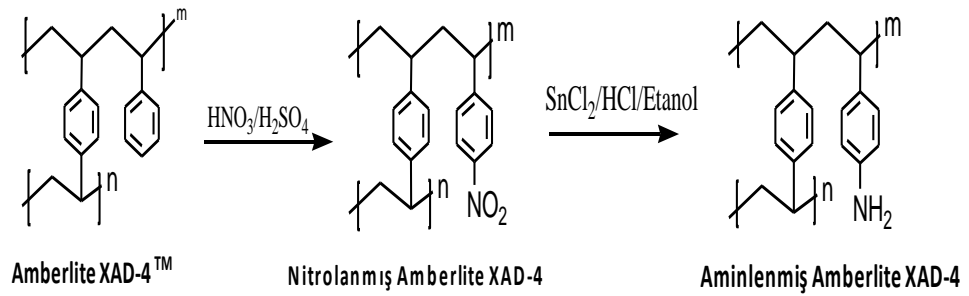
Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin sentezi için Alfa Aesar (Almanya) marka Amberlit XAD-4 kullanılmıştır.

Nitro gruplarını amin gruplarına indirgemedede kullandığımız SnCl_2 Alfa Aesar (Almanya) markadır.

6.3 Metotlar

6.3.1 Aminlenmiş Amberlit XAD-4 Sentezi

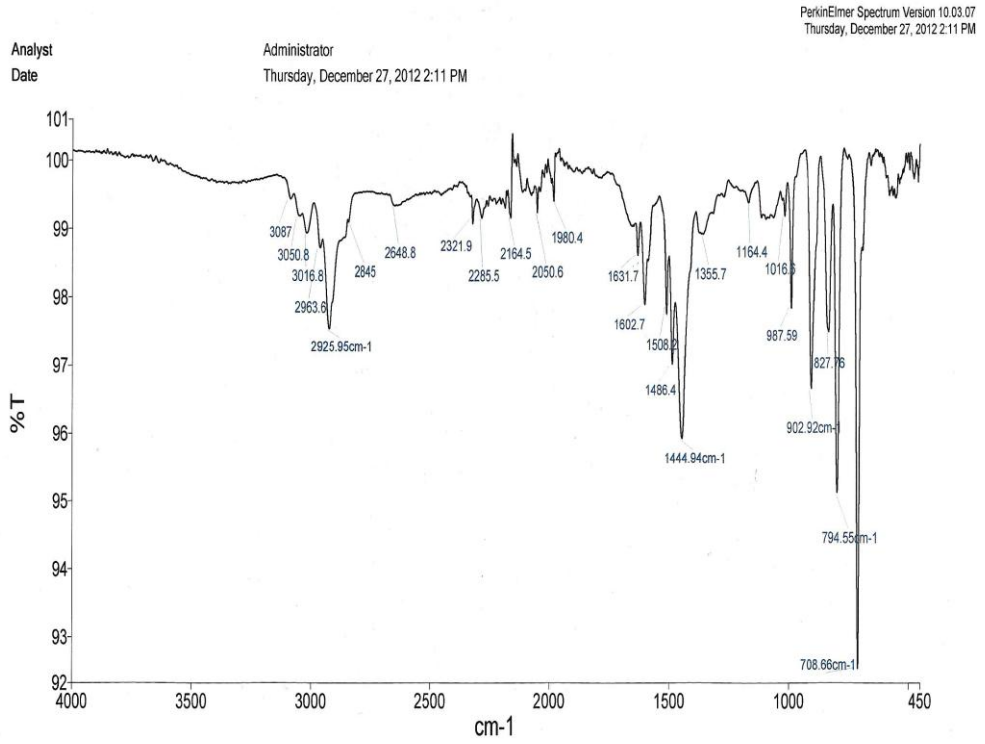
Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin sentezi literatüre göre sentezlenmiştir (Solangi ve diğ. 2009, Bhatti ve diğ. 2013). Sentez şeması Şekil 6.6'da özetlenmiştir.



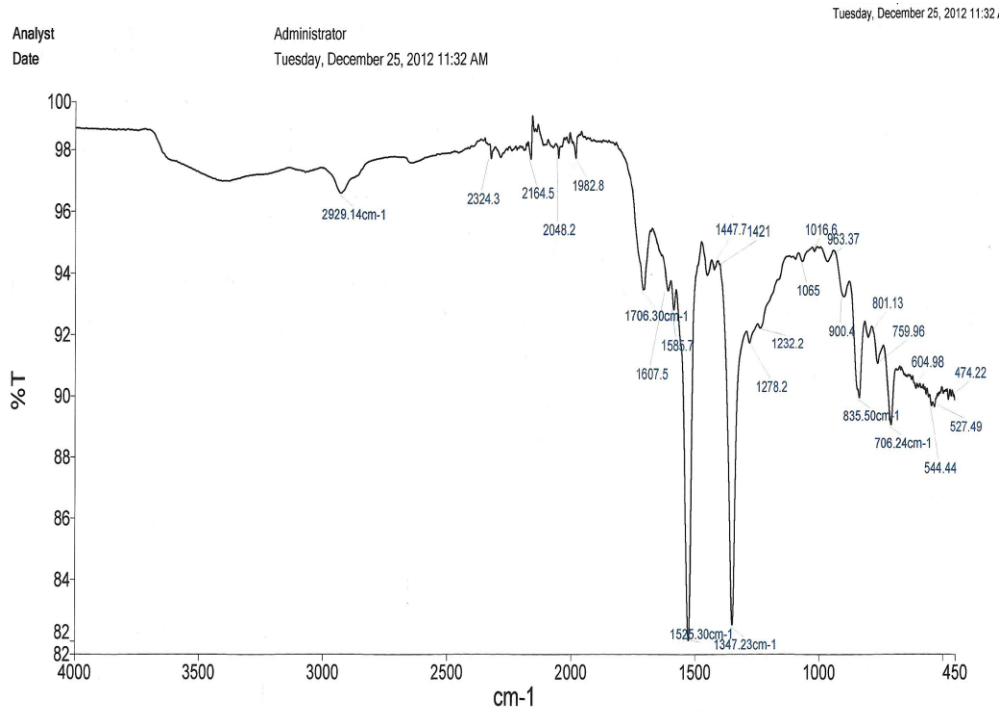
Şekil 6.6: Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin sentezi

10 gram Amberlit XAD-4 reaksiyon balonuna eklendi. Üzerine 20 mL derişik HNO_3 ve 50 mL derişik H_2SO_4 karışımı eklendi. Geri soğutucu altında 60°C 'de 1 saat karıştırıldı. 1 saat sonunda karışım buzlu su içerisinde dökülerek soğuması sağlandı ve süzöldü. Bol saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu.

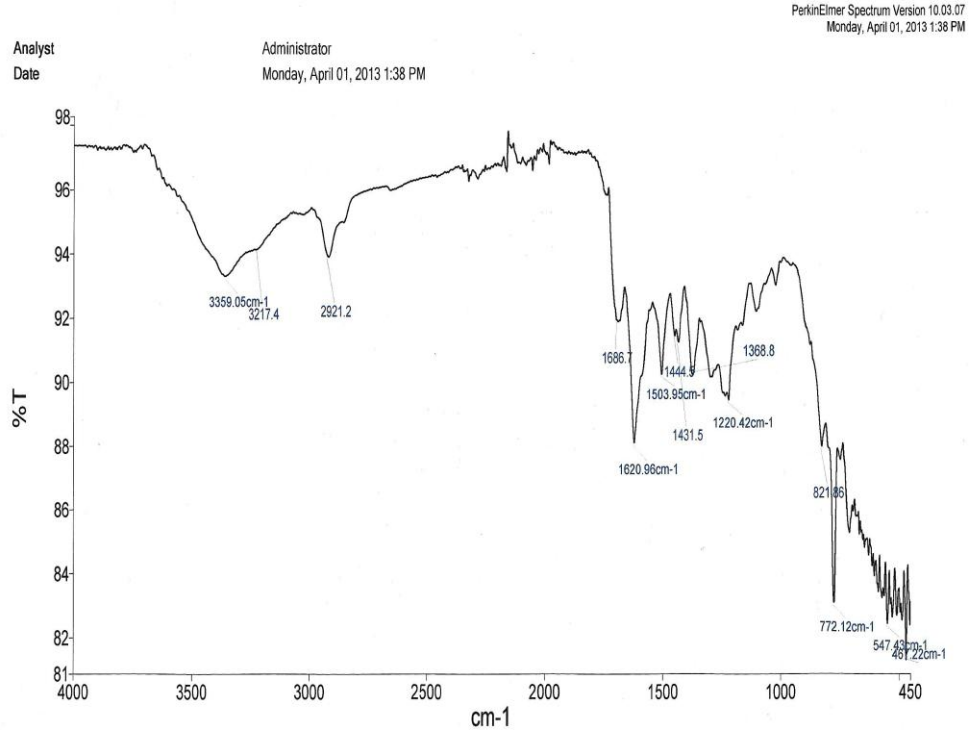
Sentezlenen nitrolanmış XAD-4 reçinesi 250 mL'lik 2 boyunlu balona konuldu. Üzerine 40 g SnCl_2 eklendi ve 100 mL etanol eklendi. Geri soğutucu altında N_2 ortamında karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 60 mL derişik HCl eklendi. 24 saat boyunca 90°C 'de geri soğutucu altında karıştırıldı ve reaksiyon sonunda karışım bekletilerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi süzöldü. Öncelikle 2 mol/L NaOH çözeltisiyle yıkanarak amin-kalay kompleksi bozundurulurarak ortamdan kalay iyonları uzaklaştırıldı. Kalıntı önce 1 mol/L HCl çözeltisiyle, sonra da bol saf su ile yıkandıktan sonra, etüvde 75°C 'de 1 gün süre ile kurutuldu. Sentezlenen bileşimin ATR-IR spektrumları şekil 6.7, 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.7: Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu



Şekil 6.8: Nitrolanmış Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu

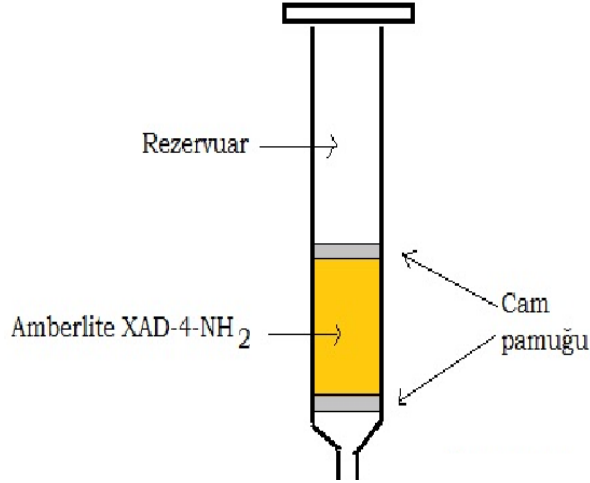


Şekil 6.9: Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu

Öncelikle aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi sentezlenmiş ATR-IR ile karakterize edilmiştir. Amberlit XAD-4 reçinesi ilk olarak nitrolama reaksiyonu ile nitro grupları bağlanmıştır. Şekil 6.8'de 1525 ve 1347 cm⁻¹'deki uzun sivri pikler aromatik -NO₂ gerilme piklerine aittir. İkinci basamakta nitrolanmış Amberlit XAD-4 SnCl₂ ile asidik ortamda nitro grupları amin gruplarına indirgenmiştir (Şekil 6.9). İndirgenme ile 1525 ve 1347 cm⁻¹'deki nitro gerilme piklerinin (Şekil 6.8) kaybolduğu ve 3359 ve 3217 cm⁻¹'deki omuz şeklindeki amin piklerinin oluştuğu (Şekil 6.9) yapıyı desteklemektedir.

6.3.2 Mini Kolonun Hazırlanması

Çeşitli örneklerdeki krom(III) ve krom(VI) iyonlarının zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi için 6,5 cm yüksekliğinde 1 cm çapında Şekil 6.10'da gösterilen mini kolon kullanılmıştır.



Şekil 6.10: Mini Adsorpsiyon Kolonu

Sentezlenen aminlenmiş Amberlit XAD–4 reçinesinden 185 mg tartılarak mini kolona aktarıldı. Reçine mini kolon içerisine eklenmeden önce musluk üstüne cam pamuğu yerleştirildi. Sonra reçine eklendi ve üzeri cam pamuğu ile kapatıldı. Bu kolon monifold düzeneğine yerleştirildi. Manifolda yüksek vakum (20 in Hg) uygulanarak reçinenin düzgün bir şekilde kolona yerleşmesi sağlandı. Hazırlanan kolonlar 1 mol/L HCl ve 1 mol/L NaOH çözeltileri ile bolca yıkandı. Ardından saf su ile tekrar yıkanarak ortam pH'sının normale dönmesi sağlandı.

6.2.2 Genel Zenginleştirme Yöntemi

100 ppm'lik krom(III) ve/veya krom(VI) ara çözeltilerinden 5 µg krom olacak şekilde uygun hacimde uygun boyutlu behere alınmış ve çözelti istenilen pH'a ayarlanmıştır. Düşünülen tampon çözeltilerden 1 mL eklenmiş ve istenilen hacime saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler kolondan geçirildi. Kolonda alıkonan krom(III) iyonları 3 mol/L HCl sonra 2 mol/L NaOH çözeltileri ile elüe edilmiştir.

Zenginleştirme yönteminde, çözelti pH'larının ayarlanması tampon çözelti yerine gerekli miktarlarda 1 mol/L HCl ve 1 mol/L NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.4 DeneY Sonuçları ve Değerlendirme

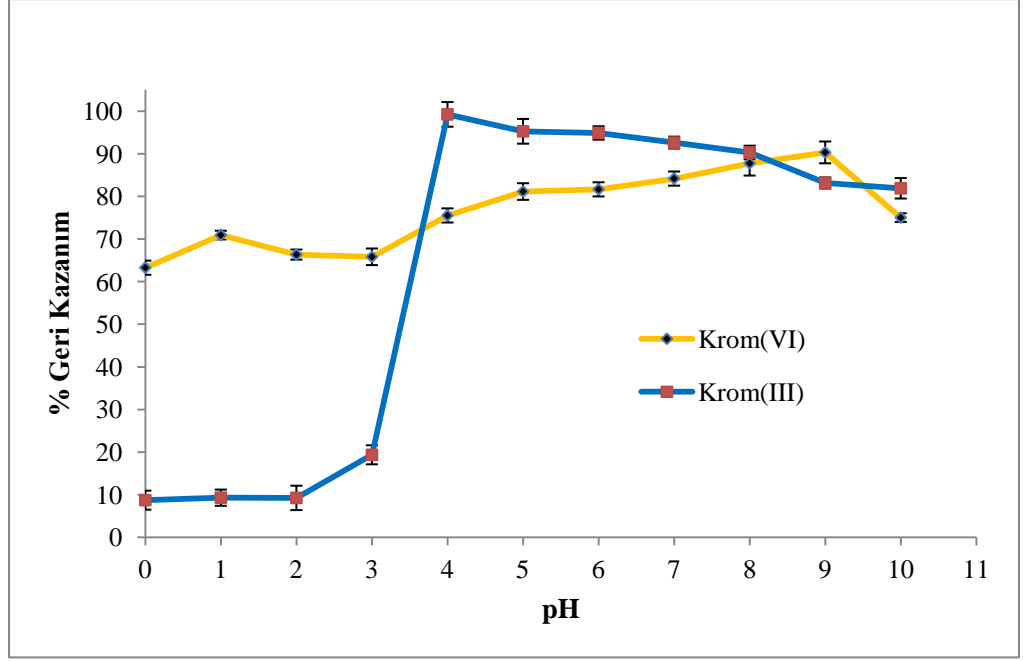
Model özeltide bulunan krom(III) veya krom(VI) iyonlarının tayini için aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu kolonda zenginleştirme ve türleme işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, tamponlu ortam ve tamponsuz ortam çözelti pH'sı, örnek hacmi, elüent tipi, elüent hacmi, örnek hacmi akış hızı, elüent akış hızı, reçine miktarı, yabancı iyon etkisi gibi değişkenler yönünden optimize edildi. Toplam krom miktarı, krom(VI) iyonlarının krom(III) iyonlarına H₂SO₄/etanol ile indirgenerek hesaplandı (Uluozlu ve diğ. 2009).

6.4.1 Analitlerin Geri Kazanılmasına pH Etkisi

pH etkisi iki şekilde çalışıldı. Öncelikle pH ayarlaması asit ve baz yardımıyla (tamponsuz ortamda) gerçekleştirildi.

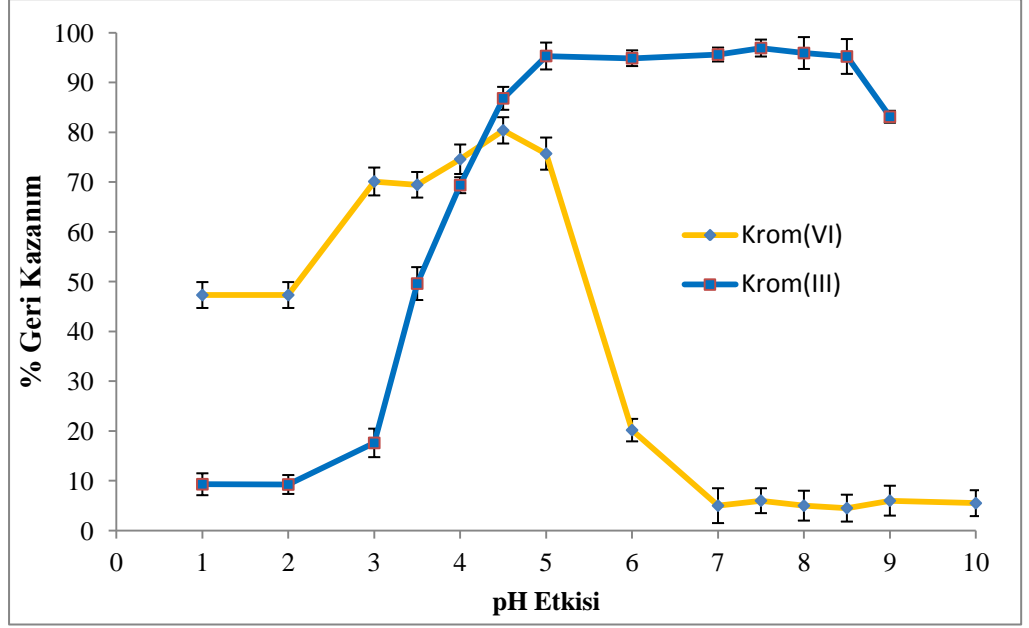
Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının herikisi için, pH değerleri 0 dan 6 ya kadar 1 mol/L HCl seyreltilerek hazırlandı. Çözelti pH'ını 7,0'ye ayarlama işlemi 1 mol/L HCl ve 1 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla gerçekleştirilmiştir. pH 8 – 10, 1,0 10⁻³ mol/L NaOH çözeltilerinden seyreltilip hazırlanmıştır. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra kolondan düşük hızda geçirildi. Her pH için 4 tekrar yapıldı. Geri kazanma değerleri pH'ın fonsiyonu olarak şekil 6.11'de gösterilmiştir.

Krom(III) iyonunun geri kazanım değeri pH 4-6 arasında kantitatif olup pH 6-10 aralığında biraz azalma gözlenmiştir. Krom(VI) iyonlarının en yüksek geri kazanım değeri pH 9'da % 90 olarak bulunmuştur. Krom(III) ve krom(VI) iyonları arasında bir kantitatif seçimlilik sağlanamamıştır.



Şekil 6.11: Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (Tamponsuz, n:4)

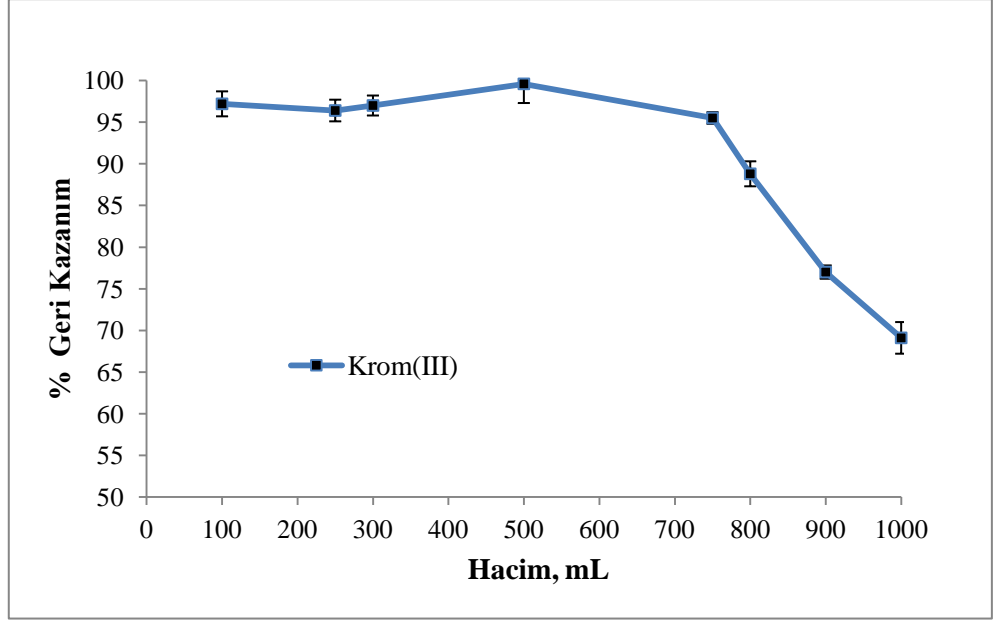
Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının aminlenmiş XAD-4 kolonunda ön deriştirilmesine pH etkisi pH 7,5 itibaren $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tamponu kullanımı ile her iki iyon için tekrarlanmıştır. Geri kazanma değerleri, 4 paralel çalışmanın ortalaması ve standart sapması ile hesaplandı. Şekil 6.12'deki pH 1,0 ve 2,0 değerleri seyreltik HCl çözeltisi, pH 3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0 değerleri $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu ile ayarlandı. pH 7,0 ise seyreltik HCl ve NaOH yardımıyla pH metre ile ayarlandı. Krom(VI) için pH 7-10 aralığında geri kazanım değerleri %10'dan küçüktür. Krom(III) iyonlarının geri kazanım değerleri pH 5,0-8,5 aralığında kantitatif olarak bulundu. Bu durumda pH 8,0'da krom(III) ve krom(VI) iyonlarının birbirinden kantitatif olarak ayrılabilceği görülmüştür. Sonuç olarak krom(III) ve krom(VI) iyonlarının ayrılması için en uygun pH değeri olarak 8,0 seçilmiştir. pH etkisi pH 7,0'de farklı tamponlarla da tekrarlanmıştır. $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ve $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ tamponlarıyla pH 7,0'a tamponlanan çözeltilerden her iki iyon için geri kazanım değerleri %40'ın altında bulunmuştur.



Şekil 6.12: Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (tamponlu, n:4)

6.4.2 Krom(III) İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntem, çeşitli su örneklerine uygulanacağı için çözelti hacmi büyük zenginleştirme faktörü elde etmek için önemlidir. Krom(III) iyonunun geri kazanılmasına çözelti hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla 100–1000 mL aralığındaki model çözeltiler pH 8'e tamponlanarak deriştirme işlemi uygulandı. Ölçüm sonuçları Şekil 6.13'de gösterilmiştir. Krom(III) iyonlarının 750 mL'ye kadar geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu bulunmuştur.



Şekil 6.13: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına çözelti hacmi etkisi (pH:8, n:4)

6.4.3 Krom(III) İyonlarının Geri Kazanılmasına Elüent Etkisi

Krom(III) iyonlarının geri kazanımına elüent türü ve derişiminin etkisini incelemek amacıyla 1 mol/L HCl, 3 mol/L HCl, 5 mol/L HCl, 1 mol/L NaOH, 2 mol/L NaOH ve 3 mol/L HCl + 2 mol/L NaOH çözeltileri Krom(III) iyonlarının kolondan geri kazanılması için elüasyon çözeltisi olarak kullanıldı. pH 8'e tamponlanmış krom(III) çözeltileri şartlanmış kolondan geçirilerek tutturuldu. Kolonda tutunan krom(III) iyonları elüasyon çözeltileriyle ayrı ayrı elüe edildi. Kantitatif geri kazanma değeri 3 mol/L HCl çözeltisi (2,5 mL) ve 2 mol/L NaOH (2,5 mL) çözeltilisinin ardarda geçirilmesiyle (son hacim: 5 mL) elde edildi. Sonuçlar Tablo 6.5' de verilmiştir.

Tablo 6.5: Krom(III) geri kazanımına elüent türü ve derişim etkisi (pH:8, n:4, son hacim:5mL)

Elüent	% Geri kazanım, \pm Standart sapma
1 mol/L HCl	44,67 \pm 0,78
3 mol/L HCl	51,72 \pm 2,09
5 mol/L HCl	67,24 \pm 1,04
1 mol/L NaOH	26,19 \pm 1,44
2 mol/L NaOH	38,39 \pm 1,26
3 mol/L HCl + 2 mol/L NaOH	97,94 \pm 1,19

Krom(III) iyonlarının geri kazanımında yüksek deriştirme faktörü elde etmek için 3 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH farklı hacimli çözeltilerinin ard arda eluent olarak kullanımıyla da deneyler tekrarlandı (Tablo 6.6). 3 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH çözeltilerinin en düşük 1,0 mL'lik hacimleriyle kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

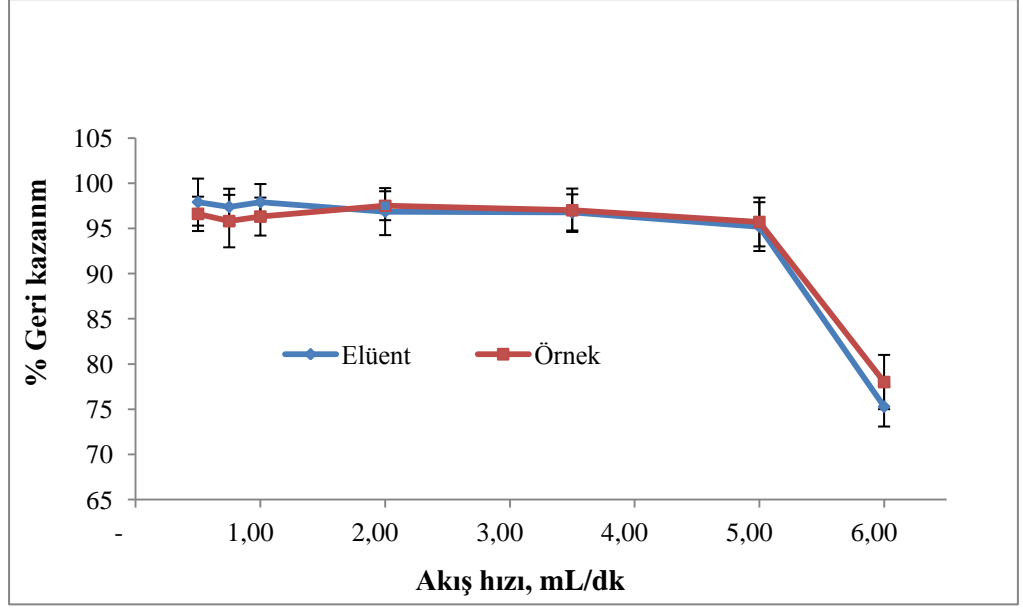
Tablo 6.6: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına elüent hacmi etkisi (pH:8, n:4)

Elüent hacmi (mL)	% Geri kazanım \pm Standart sapma
2,5 mL 3 mol/L HCl + 2,5 mL 2 mol/L NaOH	97,9 \pm 1,2
2 mL 3 mol/L HCl + 2 mL 2 mol/L NaOH	95,1 \pm 1,2
1 mL 3 mol/L HCl + 1 mL 2 mol/L NaOH	96,3 \pm 2,1
0,5 mL 3 mol/L HCl + 0,5 mL 2 mol/L NaOH	78,7 \pm 1,1
0,25 mL 3 mol/L HCl + 0,25 ml 2 mol/L NaOH	48,5 \pm 1,1

Amaçlanan katı faz ekstraksiyon yöntemi ile en büyük çalışılabilecek örnek hacmi 750 mL ve en düşük eluent hacmi 2,0 mL alındığında teorik zenginleştirme faktörü 375 olarak bulundu. Ancak çalışmamızda 3 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH çözeltilerinin 1.25 mL'lik kısımları kullanılarak analit iyonları 2.5 mL'ye alındı. Bu durumda zenginleştirme faktörü 300 olarak hesaplandı.

6.4.4 Krom(III) İyonlarının Geri Kazanımına Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Bu çalışmada çözelti akış hızı ve elüent akış hızı vakum monifold yardımıyla ayarlanmıştır. 5 mL'lik model çözeltiler ve elüentler farklı akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Çeşitli akış hızlarındaki % geri kazanım değerleri Şekil 6.14'de gösterilmiştir.

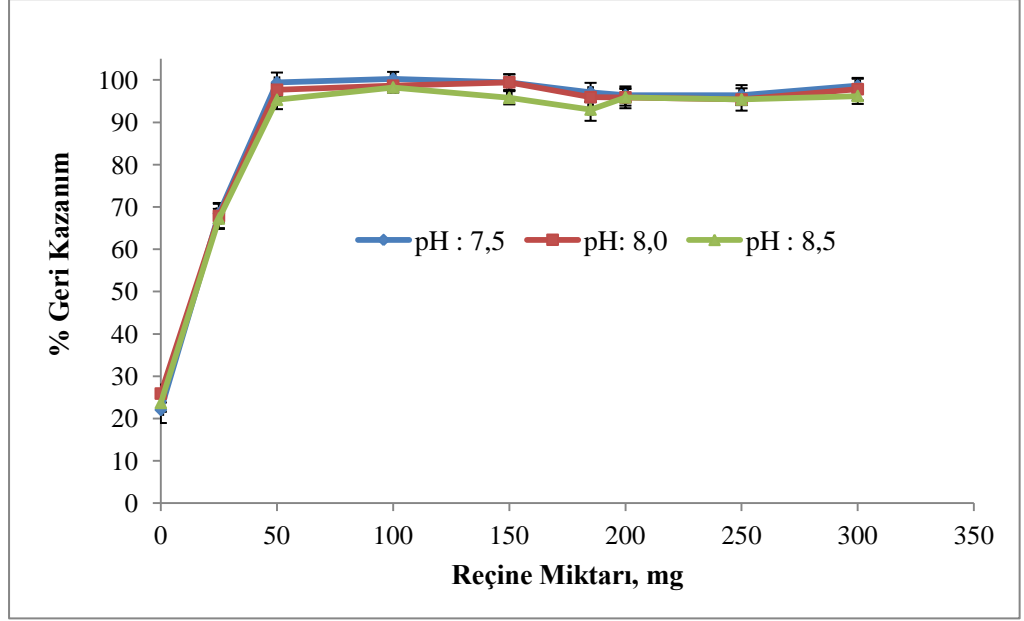


Şekil 6.14: Krom(III) iyonlarının geri kazanıma örnek ve elüent akış hızı etkisi (pH:8, n:4).

Krom(III) iyonlarının geri kazanım değerleri, örnek ve elüent akış hızı 0.5-5 mL/dk aralığında kantitatif olarak bulunmuştur. Bu da bize hızlı analiz imkanı sağlamaktadır.

6.4.5 Krom(III) İyonlarının Geri Kazanımına Reçine Miktarının Etkisi

Bu çalışmada çeşitli miktarlarda reçine tartılarak kolona yerleştirildi. Uygun derişimde model çözeltiler kullanılarak, çeşitli miktarlarda reçine içeren kolonlara yöntem uygulandı. Reçine miktarının etkisi optimum pH olan 8 ile aradeğerler olan pH 7,5 ve 8,5 da incelendi (Şekil 6.15). Krom(III) iyonlarının aminlenmiş Amberlit XAD-4 kolonunda kantitatif alıkonması için gerekli minimum reçine miktarı 50 mg olarak bulunmuştur.



Şekil 6.15: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına reçine miktarının etkisi (pH:8, n:4).

6.4.6 Krom(III) ve Krom(VI) İyonları Karışımı Çözeltilisinden Önderiştirme Çalışmaları

Krom(III) ve krom(VI) iyonlarının aynı çözeltideki (pH:8) geri kazanımları incelenmiştir. 5 mL'lik balon jöjeye 5'er μg krom(III) ve krom(VI) iyonlarından eklenir. 1 mL tampon çözelti eklenir ve 5 mL'ye saf su ile tamamlanır. Hazırladığımız çözeltiler aminlenmiş Amberlit XAD-4 kolonundan geçirildi. Effluent çözeltideki krom(VI) ve kolonda tutunan-elue edilen eluentte krom(III) iyonları ayrı ayrı tayin edildi (Tablo 6.7). Krom(III) ve krom(VI) iyonların farklı karışımlarını içeren çözeltilerinden krom(III) iyonları kolonda alıkonurken, krom(VI) iyonları kolonda tutunmamıştır.

Tablo 6.7: Krom(III) ve krom(VI) iyonları içeren çözeltilerden % geri kazanım değerleri (pH:8, n:4)

Krom(III) / Krom(VI) (µg)	Krom(III) (Eluasyon çözeltisinde)	Krom(VI) (Effluent)
5:5	94,4 ± 0,9	97,1 ± 1,7
5:10	95,8 ± 2,8	98,7 ± 3,0
5:20	105,1 ± 2,3	98,2 ± 1,2
5:30	99,4 ± 2,5	100,2 ± 1,2
10:5	94,0 ± 3,3	100,9 ± 2,0
20:5	99,8 ± 3,4	97,6 ± 2,5
30:5	100,6 ± 2,0	95,0 ± 2,3

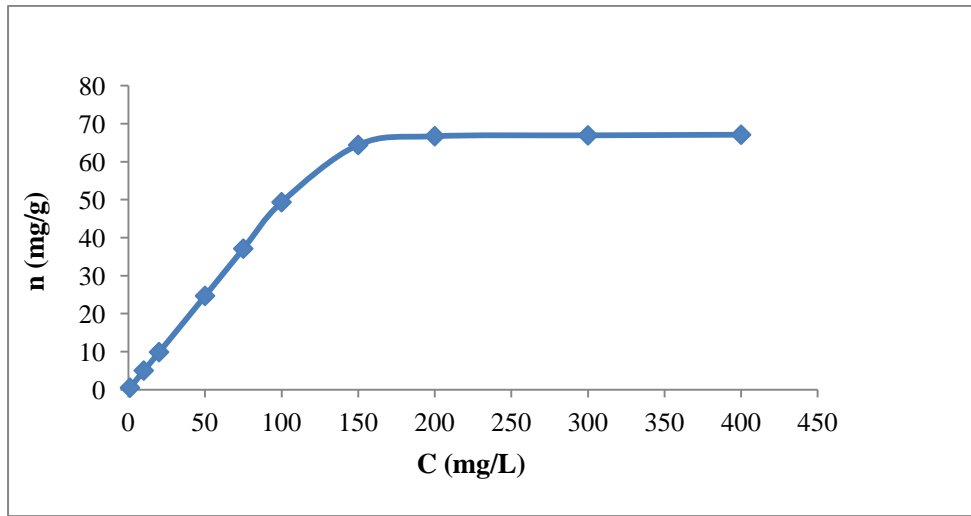
Çalışmanın devamında toplam krom tayin şartları araştırılmıştır. Bu amaçla, 100 mL saf su ile hazırlanmış olan farklı miktarlarda krom(III) ve krom(VI) iyonlarını içeren çözeltilere yöntem uygulanmadan önce, karışıma H₂SO₄/Etanol (0,5/0,5 mL) eklenmiş ve krom(VI) iyonları krom(III) iyonlarına indirgenmiştir (Uluzlu ve diğ. 2009). Sonra ortam 2 mol/ L NaOH çözeltisi ile nötrale edilmiş ve daha sonra çözelti pH 8'e tamponlandıktan sonra yöntem uygulanmıştır (Tablo 6.8).

Tablo 6.8: Toplam krom tayini (pH:8, n:4)

Krom(III) / Krom(VI) (µg)	Toplam Krom % Geri Kazanım
5:5	95,0 ± 1,6
5:10	95,2 ± 0,8
5:20	96,6 ± 1,6
5:30	95,3 ± 1,0
10:5	96,6 ± 1,6
20:5	95,4 ± 2,0
30:5	96,7 ± 2,4

6.4.7 Aminlenmiş Amberlit XAD-4'ün Krom(III) Adsorpsiyon Kapasitesi

Bu çalışmada aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin Krom(III) kapasitesi araştırılmıştır. Bunun için 10 mg aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi kapaklı bir erlene konuldu. Bu erlene 1 mL pH:8 tampon çözeltisi, farklı miktarlarda krom(III) iyonu eklendi ve saf su ile 5 mL'ye tamamlandı. Karışım bir gece boyunca çalkalandı. Erlenide üstteki berrak çözeltiden alınarak FAAS ile krom(III) iyonları tayin edildi. Başlangıç miktarından tutunmayan krom(III) iyonu miktarları çıkarılarak aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin adsorpladığı krom(III) iyonu miktarı bulundu. Artan krom(III) derişimine karşılık gelen bir gram reçinenin adsorpladığı krom(III) miktarı (mg/g) grafiğe geçirildi. Şekil 6.16'da görüldüğü gibi reçinenin krom(III) adsorpama kapasitesinin 67 mg/g'dan sonra sabit kaldığı bulundu. Bu denge adsorpsiyon kapasitesi olarak verildi.



Şekil 6.16: Krom(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi (pH:8).

Aminlemiş Amberlit XAD-4 dolgululu kolonun verimliliği ve ömrü test edildi. Farklı zamanlardaki krom(III) iyonlarının deriştirilmesi için kolonum kullanım sayısı not edilmişti. Krom(III) iyonları için geri kazanma değerleri 250 kullanıma kadar kantitatif olduğu bulundu. Daha sonraki kullanımlarda geri kazanma değerleri düşmüştür.

6.4.8 Yabancı İyon Etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali ve toprak alkali metalleri ile bazı geçiş metal iyonları ve bazı anyonların, krom(III) iyonlarının reçinede tutunmasına etkileri araştırılmıştır. Bunun için 5µg krom(III) iyonlarını ve farklı derişimlerde yabancı iyon çözeltilerini içeren çözeltilerde 5mL'lik balon jojeye aktarıldı. Üzerine 1mL NH₃/NH₄Cl (pH:8) tampon çözeltisi eklenerek saf su ile tamamlandı. Krom tayini için genel önderiştirme yöntemi uygulandı (Tablo 6.9).

İncelediğimiz yabancı iyonlarda Na⁺ ve K⁺'nın krom(III) iyonlarının geri kazanımına önemli bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Ancak Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının 250 ppm üzerindeki derişimlerinde krom(III) iyonlarının geri kazanımını düşürdüğü bulunmuştur. Ayrıca Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları NH₃/NH₄Cl (pH:8) tamponlu ortamda ortamda çökelek oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu çökeltme sırasında krom(III) iyonlarını birlikte çöktüğü için, krom(III) iyonlarının geri kazanımında Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının önemli etkisi olduğu düşünülmüştür.

6.5 Analitik Uygulama

Geliştirilen türleme ve zenginleştirme yöntemi şişe suları, maden suyu, atık su örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerine yöntem uygulanmadan önce, su örnekleri 0,45 µm selüloz ester membrandan süzölmüştür. Denizli Belediyesi atık su arıtma tesisinin çıkış suyunun analizi yapılmadan önce, mavi süzgeç kağıdı kullanılarak süzme işlemleri yapıldı. Sonrasında 0,45 µm membrandan tektar süzöldü. Krom(III) ve krom(VI) tayinleri standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirildi. Toplam krom miktarı ise krom(VI) iyonlarının krom(III) iyonlarına indirgenmesiyle belirlendi. Toplam krom miktarından krom(III) miktarı çıkarılarak krom(VI) miktarı bulundu. Sonuçlar tablo 6.10'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9: Krom(III) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyon etkisi (pH:8)

Yabancı İyon	Tuzu	Derişim, mg/L
Na ⁺	NaNO ₃	40000
K ⁺	KNO ₃	40000
Ca ²⁺	CaCl ₂	250
Mg ²⁺	MgSO ₄	250
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	8000
Cl ⁻	NaCl	60000
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄	10000
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	3000
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	10
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	50
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	50
Hg ²⁺	HgCl ₂	10
Fe ²⁺	FeSO ₄ .7H ₂ O	10
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10
Mn ²⁺	MnSO ₄ .H ₂ O	50
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	50

Tablo 6.10: Bazı su örneklerine yöntemin uygulanması (pH:8, n:4)

ÖRNEKLER	Eklenen (μg)		Bulunan (μg)			% Geri Kazanım		
	Krom(III)	Krom(VI)	Krom(III)	Krom(VI)	Toplam Krom	Krom (III)	Krom(VI)	Toplam Krom
Laboratuvar	-	-	$0,66 \pm 0,07$	$0,09 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,03$	-	-	-
Çeşme Suyu (100 mL)	2	2	$2,66 \pm 0,10$	$2,16 \pm 0,11$	$4,70 \pm 0,05$	100	98	99
	4	2	$4,63 \pm 0,09$	$2,01 \pm 0,16$	$6,64 \pm 0,14$	99	96	98
	2	4	$2,69 \pm 0,05$	$4,11 \pm 0,20$	$6,80 \pm 0,20$	101	100	101
Nestle şişe su (100 mL)	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	2	$2,07 \pm 0,08$	$1,93 \pm 0,19$	$4,00 \pm 0,18$	100	97	100
	4	2	$4,08 \pm 0,17$	$2,03 \pm 0,17$	$6,11 \pm 0,05$	102	101	102
	2	4	$2,12 \pm 0,14$	$3,87 \pm 0,17$	$5,83 \pm 0,11$	103	97	99
Pür Su damacana (100mL)	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	2	$1,91 \pm 0,02$	$2,05 \pm 0,11$	$3,96 \pm 0,11$	95	103	99
	4	2	$3,93 \pm 0,12$	$2,04 \pm 0,15$	$5,98 \pm 0,10$	98	102	100
	2	4	$1,95 \pm 0,10$	$3,97 \pm 0,14$	$5,92 \pm 0,10$	98	99	99
Maden Suyu (50 mL)	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	2	$2,06 \pm 0,20$	$1,90 \pm 0,31$	$3,96 \pm 0,24$	103	95	99
	4	2	$3,97 \pm 0,13$	$2,06 \pm 0,19$	$6,03 \pm 0,15$	99	103	101
	2	4	$2,03 \pm 0,31$	$3,97 \pm 0,38$	$6,00 \pm 0,22$	101	99	100

Tablo 6.10: Bazı su örneklerine yöntemin uygulanması (pH:8, n:4) (devamı)

Örnekler	Eklenen (μg)		Bulunan (μg)			% Geri Kazanım		
	Krom(III)	Krom(VI)	Krom(III)	Krom(VI)	Toplam Krom	Krom(III)	Krom(VI)	Toplam Krom
İncilipınar	-	-	$0,11 \pm 0,05$	-	$0,10 \pm 0,05$	-	-	-
Kaynak suyu	2	2	$2,12 \pm 0,06$	$1,96 \pm 0,11$	$4,10 \pm 0,10$	101	93	99
(100mL)	4	2	$4,11 \pm 0,14$	$1,98 \pm 0,17$	$6,10 \pm 0,10$	100	94	100
	2	4	$2,10 \pm 0,12$	$4,02 \pm 0,15$	$6,11 \pm 0,10$	99	98	100
Atık Su Çıkışı	-	-	$0,64 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,05$	-	-	-
(100mL)	2	2	$2,61 \pm 0,06$	$2,13 \pm 0,12$	$4,74 \pm 0,10$	98	100	99
	4	2	$4,60 \pm 0,10$	$2,12 \pm 0,16$	$6,72 \pm 0,12$	98	100	99
	2	4	$2,60 \pm 0,10$	$4,11 \pm 0,14$	$6,71 \pm 0,10$	98	99	99

6.6 Yöntemin Analitik Değerlendirmesi

Krom(III) iyonlarının zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem bazı analitik ölçütler yönünden değerlendirildi. Ölçümler FAAS ile yapıldı. 750 mL'lik 2-12 µg/L krom(III) derişimi aralığındaki standart çözeltilere kalibrasyon çözeltilerine yöntem uygulanarak elde edilen kalibrasyon denklemi $A=5,5259 \times C[\text{Krom(III)} \mu\text{g/mL}] + 0,0008$ ($r^2 = 0,9995$) olarak bulundu. Zenginleştirme yöntemi uygulanmadan, 0,2–5,0 µg/mL krom(III) derişim aralığında bulunan kalibrasyon denklemi $A=0,0191 \times C[\text{Krom(III)}, \mu\text{g/mL}] + 0,0021$ ($r^2 = 0,998$)'dir. Deneysel zenginleştirme faktörü kalibrasyon eğrilerinin eğimleri oranı ile 289,3 olarak hesaplandı. Bu değer, hacim oranlarından hesaplanan teorik zenginleştirme faktörü 300'e yakındır. Analit elüasyonu kantitatif olarak % 96,4'dür. Analitik verileri Tablo 6.11'de özetlenmiştir.

Aminlenmiş Amberlit XAD-4 dolgulu kolonda ayırma-zenginleştirme ve türleme yönteminin doğruluğunu belirlemek için sertifikalı referans BCR-715 endüstriyel atık su örneğinin analizi yapıldı (Tablo 6.12). Sertifikalı referans BCR-715 endüstriyel atık sudan 1,5 mL'lik bir kısım, 50 mL'lik balon jöjeye eklendi. Üzerine 2 mL pH:8 tamponu eklendi ve 50 mL'ye tamamlandı ve geliştirdiğimiz metod uygulandı. Sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağlı hata %3,15 olarak hesaplandı.

Teorik olarak gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı $3S_b/m$ ve $10S_b/m$ 'de tanımlanır (Analytical Methods Committee 1987; IUPAC 1978). 20 kör numune analizi ile gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı 0,041 ve 0,131 µg/L olarak hesaplandı.

Tablo 6.11: SPE-FAAS ile krom(III) tayini için analitik veriler

Analitik Ölçütler	Krom(III)
Ön Derişirmesiz Lineer Aralık (mg/L)	0-5,0
Ön Derişirmeli Lineer Aralık (µg /L)	0,2-12,0
r^2	0,998
Deneysel Zenginleştirme Faktörü	289,3
Teorik Zenginleştirme Faktörü	300
Gözlenebilme sınırı (LOD, µg/L)	0,041
Kantitatif Tayin Sınırı (LOQ, µg/L)	0,131
Bağlı Standart Sapma (RSD, %)	3,75

Tablo 6.12: Sertifikalı referans madde analizi (pH:8, n:4)

Sertifikalı Referans Madde	Sertifikalı Değer (µg)	Eklenen Krom (µg)		Bulunan (µg)		% Geri kazanım			
		Toplam Cr	Krom(III)	Krom(VI)	Krom(III)	Krom(VI)	Toplam Krom	Krom(III)	Krom (VI)
BCR – 715 Endüstriyel Atık Su	1,5	–	–	0,84 ± 0,04	0,73 ± 0,04	1,57 ± 0,02	–	–	–
				2,84 ± 0,02	2,51 ± 0,20	5,43 ± 0,20	98	93	95
				4,84 ± 0,10	2,77 ± 0,14	7,62 ± 0,10	99	102	101
				2,83 ± 0,05	4,73 ± 0,11	7,57 ± 0,10	97	100	101

1. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada eser miktardaki krom(III) iyonlarının aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş kolonda deriştirilmesi ve türlemesi için bir katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir.

Krom türleme ve ön deriştirilmesi için öncelikle krom(III) ve krom(VI) iyonlarının aminlenmiş Amberlit XAD-4 dolgulu kolonda alikonmalarına pH'ın etkisi araştırılmıştır. Krom(III) ve krom(VI) iyonlarını içeren çözeltilerin pH'ları 0-10 arasında tamponlanarak ve asit-baz yardımıyla ayarlanarak yöntem bu çözeltilere uygulandı. İki iyonun kantitatif olarak ayrıldığı en iyi pH değeri NH₃/NH₄Cl tamponu ile 8,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.12). Bu pH'da krom(III) iyonları kantitatif tayin edilebilirken krom(VI) iyonları kolonda tutunmamıştır (≤5%).

Krom(III)'ün geri kazanımına örnek ve elüent akış hızının etkisini incelemek için model çözeltiler farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Örnek ve elüent akış hızları 5,0 mL/dk olarak belirlendi (Şekil 6.14).

Çalışmada önemli diğeri bir değışken olarak reçine miktarı 0-300 mg arasında incelenmiş ve en az 50 mg reçine ile kantitatif çalışmaya olanak sağlamıştır (Şekil 6.15). Geliştirilen yöntemin daha büyük hacimli su örneklerine uygulanması büyük zenginleştirme faktörü elde etmek için önemlidir. Bu yüzden yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için optimum reçine miktarını 100 mg olarak belirlendi. Yüksek zenginleştirme faktörü için örnek hacmi 5-1000 mL aralığında incelendi ve 750 mL'ye kadar krom(III) iyonlarının kantitatif olduğu bulunmuştur (Şekil 6.13).

Krom(III) iyonlarının geri kazanımına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi incelendi (Tablo 6.5 ve Tablo 6.6). Elüent türü için çeşitli denemeler sonucunda en uygun olarak HCl ve NaOH seçildi. Önce 1,25 mL 3 mol/L HCl tamamen kolonda geçirildi ve yüksek vakumla ortamın kuruması sağlandı, ardından 1,25 mL 2 mol/L NaOH ekleyerek elüe edildi. Sonuç olarak krom(III) ün kantitatif geri kazanımı sağlanmış oldu.

Krom(III) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyon etkisi farklı derişimlerde bazı anyonlar, katyonlar ve geiş metal iyonlarını içeren örnek çözeltilerle incelendi (Tablo 6.9).

Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi için 10 mg reçine pH 8 de 1-600 ppm derişim aralığında hazırlanan çözeltilerde bir gece boyunca çalkalandı. Elde edilen veriler doğrultusunda reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 67 mg/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.16).

Metot, saf su, çeşme suyu, maden suyu, şişe su, kaynak su, atık su çıkışı ve BCR-715 endüstriyel atık suyuna başarılı şekilde uygulandı. Elde edilen veriler tablo 6.10 ve tablo 6.13’de verilmiştir.

Krom türlemesi ve ön deriştirilmesi için geliştirdiğimiz katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile literatürdeki bazı çalışmaların karşılaştırılması Tablo 6.13’de verilmiştir. Geliştirilen metot ile literatürdeki bazı metotları karşılaştırıldığında, bizim geliştirdiğimiz metot diğer metotlara göre daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ), tabloda verilen çoğu yöntemden daha düşüktür (Tablo 6.13).

Geliştirdiğimiz metotda organik ön şeltalayıcı ligand ve solvent kullanmadığımız için daha çevreci bir çalışma yapmış bulunmaktayız.

Tablo 6.13: Literatürdeki diğer çalışmalar

Ekstraksiyon Yöntemi	Ekstraksiyon sistemi	Örnek Türü	Elüent / Faz	İyon	Dedeksiyon Türü	LOD / LOQ (µg/L)	BSS (%)	ZF	Kaynaklar
İçi Boş Fiber Sıvı Faz Ekstraksiyonu	İyonik sıvı / sıvı faz mikro ekstraksiyon	Doğal su örneklerinde	Dietilditiyokarbamat /İyonik sıvılar	Krom (VI)	FAAS	0,7	4,9	175	Zeng ve diğ. 2012
Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyonu	Yüzey aktif madde (Sodyum dodesil sülfat) ile destekli / 1,5-difenil karbazit	Bazı su örnekleri	1,5-difenilkarbazit / 1- oktanol	Krom (VI)	Fiber optik doğrusal dizi dedektörü spektrofotometresi	0,05	2,1 / 3,9	159	Yousefi ve Shemirani 2013
Ultrasonik Destekli Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	Setiltrimetilamonyum bromit / I ₃ ⁻	Çeşme suyu ve sentetik deniz suyu	Etanol	Krom (VI)	UV – VIS spektrofotometre	12	2,2	20	Hashemi ve Daryanavard 2012
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	Triton X-114	İnsan serumu	PAN / Triton X-114	Krom (III)	GFAAS	0,02	2,6	83,5	Sun ve Wu 2012
Magnetik Katı Faz Ekstraksiyonu	Fe ₂ O ₃ @ZrO ₂ Nanopartikül	Biyolojik ve çevre örnekleri	3 mL 0,5 mol/L HNO ₃	Krom (III)	FAAS	0,69	2,1	25	Wu ve diğ. 2012
Katı Faz Ekstraksiyonu	Titanyum dioksit nanotüp (TDNTs)	bazı çay örnekleri ve çay yaprağı SRM	1,5 mol/L HNO ₃	Krom (III)	ICP – MS	0,0075	3,8	67	Chen 2014
Katı Faz Ekstraksiyonu	Amberlit XAD–2 / 5 - Palmitoil-8- hidroksikinolin immobilizasyonu	sentetik su ve göl suyunda	20 mL 2 mol/L HCl	Krom (III)	FAAS	58 / 190	-	250	Filik 2002

Tablo 6.13: Literatürdeki diğer çalışmalar (devamı)

Ekstraksiyon Yöntemi	Ekstraksiyon sistemi	Örnek Türü	Elüent / Faz	İyon	Dedeksiyon Türü	LOD / LOQ (µg/L)	BSS (%)	ZF	Kaynaklar
Katı Faz Ekstraksiyonu	Melamin-Üre-Formaldehit	Göl suyu, çeşme suyu, krom kaplı çalkalama suyu	15mL 0,2 mol/L NaOH	Krom (VI)	FAAS	-	1,5 / 3,5 / 2,8	200	Demirata 2011
Katı Faz Ekstraksiyonu	Chromosorb 108 / ditizon şelatları	SRM (toprak ve domates yaprağı)	2 mol/L HNO ₃ Asetonda	Krom(III)	FAAS	0,75	9	71	Tuzen ve Soylak 2006
Katı Faz Ekstraksiyonu	Amino propil trietoksilan ile modifiyeli silika	Atık su ve nehir suyu sertifikalı referans madde	0,5 mol/L NH ₃ .H ₂ O	Krom(VI)	FAAS	0,2	2,1	44	Wang ve diğ. 2012
Katı Faz Ekstraksiyonu	Online sistem / şelatlayıcı ve iyon değiştirici reçine (Dowex 21K)	Çeşme suyu, deniz suyu ve endüstriyel atık su gibi örneklerle uygulanmıştır.	3 mol/L HNO ₃	Krom(III) / Krom(VI)	FAAS	(0,05/0,3) (0,2 /1)	2,3 / 4	48 / 30	Şahan ve diğ. 2014
Katı Faz Ekstraksiyonu	Aminlenmiş Amberlit XAD – 4	Sertifikalı referans madde ve çeşitli su örneklerine uygulanmıştır.	3 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH (Toplam 2.5 mL)	Krom(III)	FAAS	0,041 / 0,131	3,75	375	Bu çalışma

2. KAYNAKLAR

Arsav S., “Şelat yapıcı polimer kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile krom türlemesi ve FAAS ile tayini”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (2009).

Bhatti A.A., Memon S., Memon N., Bahatti A.A. and Solangi I.B., “Evaluation of chromium(VI) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin”, *Arabian Journal of Chemistry*, (in press), doi:10.1016/j.arabjc.2013.01.020, (2013).

Bulut V.N., Gundogdu A., Duran C., Senturk H.B., Soylak M., Elci L. and Tufekci M., “A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 155–163, (2007).

Chakrapani G., Mahanta P.L., Murty D.S.R. and Gomathy B., “Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing”, *Talanta*, 53, 1139 – 1147, (2001).

Chen S., Zhu S., He Y. and Lu D., “Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and tea infusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumn coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Food Chemistry*, 150, 254-259, (2014).

Corazza M.Z., Ribeiro E.S., Segatella M.G. and Tarley C.R.T., Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination”, *Microchemical Journal*, 117, 18–26, (2014).

Demirata B., “Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS”, *Microchimica Acta*, 136, 143-146, (2001).

Dhal B., Thatoi H.N., Das N.N. and Pandey B.D., “Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/matallurgical solid waste : A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 272-291, (2013).

dos Santos E.J., Herrmann A.B., Ribeiro A.S. and Curtius A.J., “Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4”, *Talanta*, 65, 593–597, (2005).

Duran A., “AAS ile tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve türleştirmesi”, Doktora Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, (2010).

Elci L., Kartal A.A. and Soylak M., “Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 454–461, (2008).

Elci L., Sahan D., Basaran A. and Soylak M., “Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination”, *Environ Monit Assess*, 132, 331–338, (2007).

Elçi L., Arslan Z. and Tyson J.F., “Determination of lead in wine and rum samples by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 880–885, (2009).

Elçi, E., “Eser element ders notları” Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2001).

Filik H., “Preconcentration and Speciation of Chromium(III) in Waters by Using 5-Palmitoyl-8-Hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent”, *Microchimica Acta*, 140, 205-210, (2002).

Gülmez Ş., “Altın-ADPC birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin deriştirilmesi ve AAS ile tayinleri”, Yüksek Lisans tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim dalı, Denizli, (2010).

Hashemi M. And Daryanavard S.M., “Ultrasound–assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples”, *Spectrochimica Acta Part A*, 92, 189-193, (2012).

Hazer O. and Demir D., “Speciation of chromium in water samples by solid-phase extraction on a new synthesized adsorbent”, *Analytical Sciences*, 29(7), 729-734, (July 2013).

Hirata S., Honda K., Shikino O., Maekawa N. and Aihara M., “Determination of chromium III and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1089-1099, (2000).

Höl A., “İnorganik arsenik deriştirilmesi ve tayini”, Yüksek Lisans tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2005).

Hryciw R.D., Athanasopoulos-Zekkos A., Yesiller N., *GeoCongress 2012: State of the Art and Practice in Geotechnical Engineering*, 2012, pp. 3959–3967, (2012).

Intima D.P., de Oliveira E. and Oliveira P.V., “Feasibility of using in situ fusion for the determination of Co, Cr and Mn in Portland cement by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 610–614, (2009).

Iwashita A., Nakajima N., Takanashi H., Ohki A., Fujita Y. and Yamashita T., “Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES”, *Fuel*, 85, 257–263, (2006).

Jain V.K., Mandalia H.C., Gupte H.C. and Vyas D.C., “Azocalix[4]pyrrole Amberlite XAD-2: New polymeric chelating resins for the extraction, preconcentration and sequential separation of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) in natural water samples”, *Talanta*, 79, 1331–1340, (2009).

Karadas C. and Kara D., “On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 32, 90–98, (2013).

Kartal A.A., “Amberlite XAD 2000 reçinesi ile dolgulu kolonda eser düzeydeki kurşun, demir ve kromun zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2004).

Kaynakçı E., “Polianilin in eser element önderiştirilmesinde kullanımı, Yüksek Lisans tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2014).

Kim M., Stripeikis J. and Tudino M., “Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn”, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 500–505, (2009).

Marques M.J., Salvador A., Morales-Rubio A.E. and de la Guardia M., “Trace element determination in sediments: a comparative study between neutron activation analysis NAA and inductively coupled plasma-mass spectrometry ICP-MS”, *Microchemical Journal*, 65, 177-187, (2000).

Mesquita R.B.R., Fernandes S.M.V. and Rangel A.O.S.S., “A flow system for the spectrophotometric determination of lead in different types of waters using ion-exchange for pre-concentration and elimination of interferences”, *Talanta*, 62, 395–401, (2004).

Mihçioğur H., “Kromun kimyasal formlarının (türlerinin) zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini”, Yüksek Lisans tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2007).

Mizuike, A., “Enrichment techniques for inorganic trace analysis”, *Springer verlag*, Berlin, (1983).

Narin I., Tuzen M. and Soylak M., “Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin”, *Talanta*, 63, 411–418, (2004).

Nomngongo P.N., Ngila J.G., Msagati T.A.M. and Moodley B., “Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)”, *Physics and Chemistry of the Earth*, 66, 83–88, (2013).

Oreste E.Q., de Jesus A., de Oliveira R.M., da Silva M.M., Vieira M.A. and Ribeiro A.S., “New design of coldfinger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS”, *Microchemical Journal*, 109, 5–9, (2013).

Panahi H.A., Kalal H.S., Moniri E., Nezhati M.N., Menderjani M.T., Kelahrodi S.R. and Mahmoudi F., “Amberlite XAD-4 functionalized with-phenyldiamine: Synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductive Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)”, *Microchemical Journal*, 93, 49–54, (2009).

Rajesh N., Jalan R.K. and 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).

Sadeghi S. and Moghaddam A.Z., “Preconcentration and speciation of trace amounts of chromium in saline samples using temperature-controlled microextraction based on ionic liquid as extraction solvent and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 99, 758–766, (2012).

Saracoglu S. and Soylak M., “Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for separation and pre-concentration of some metal ions in natural water and soil samples”, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1328–1333, (2010).

Saracoglu S., Soylak M., Peker D.S.K., Elci L., dos Santos W.N.L., Lemos V.A. and Ferreira S.L.C., “A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 575, 133–137, (2006).

Sharma R.K. and Pant P., “Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified

Amberlite XAD-16 chelating resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 295–301, (2009).

Sigrist M., Albertengo A., Beldoménico H. and Tudino M., “Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 188, 311–318, (2011).

Solangi I.B., Memon S. and Bhangar M.I., “Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 815-819, (2009).

Sun M. and Wu Q., “Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) in human serum samples”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 60, 14 – 18, (2012).

Şahan S., Saçmacı Ş., Kartal Ş., Saçmacı M. and Şahin U., “Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins”, *Talanta*, 120, 391-397, (2014).

Tan H.K.S., “A continuous stirred tank reactor study on chromic acid removal by ion exchange”, *Separation Science and Technology*, 33,1089-1106, (1998).

Tunçeli A. and Türker A.R., “Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution”, *Talanta*, 51, 889 – 894, (2000).

Tuzen M. and Soylak M., “Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108” *Journal of Hazardous Materials*, B129, 266–273, (2006).

Tuzen M. and Soylak M., “Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 219–225, (2007).

Uluozlu O.D., Tuzen M. and Soylak M., “Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples”, *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2601–2605, (2009).

Uzun A., Soylak M. and Elçi L., “Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 54, 197– 202, (2001).

Ünsal Y.E., Tuzen M. and Soylak M., “Speciation of chromium by the combination of dispersive liquid-liquid microextraction and microsample

injection flame atomic absorption spectrometry”, *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 173-181, (2014).

Venkatesh G. and Singh A.K., “4-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: Preparation and applications as metal extractants”, *Talanta*, 71, 282–287, (2007).

Wang Z., Fang D.M., Li Q., Zhang L.X., Qian L.X., Zhu Y., Qu H.Y. and Du Y.P., “Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 725, 81-86, (2012).

Welz, B., “Atomic Absorption Spectrometry”, *Second Ed.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 19-349, (1985).

Wu Y.W., Zhang J., Liu J.F., Chen L., Deng Z.L., Han M.X., Wei X.S., Yu A.M. and Zhang H.L., “Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples”, *Applied Surface Science*, 258, 6772-6776, (2012).

Yalçın S., “Doğal ve sentetik çözeltilerden krom(III) ve krom(VI) giderilmesi, ön deriştirilmesi ve türlemesi”, Doktora tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2004).

Yousefi S.M. and Shemirani F., “Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) in water samples by fiber optic – linear array detection spectrophotometry after ion pair based – surfactant assisted dispersive liquid – liquid microextraction”, *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 134-140, (2013).

Zachariadis G.A. and Sahanidou E., “Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50, 342–348, (2009).

Zeng C., Lin Y., Zhou N., Zheng J. and Zhang W., “Room temperature ionic liquids enhanced the speciation of Cr(VI) and Cr(III) by hollow fiber liquid phase microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, 365-370, (2012).

3. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ERKAN AKSOY
Doğum Yeri ve Tarihi : AYDIN 15.04.1990
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : erkanaksoy09@hotmail.com

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

Aksoy E., Elçi L., Krom türlemesi için aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin kullanımı. III. Eser Analiz Çalıştayı, 15 – 18 Mayıs 2014. Tokat (Sözlü)

Çaylak O., Aksoy E., Elçi L., Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile Hg(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu. III. Eser Analiz Çalıştayı, 15 – 18 Mayıs 2014. Tokat

Güzel G. B., Kaptı K., Aksoy E. Elçi L., Aminlenmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile altın deriştirilmesi. III. Eser Analiz Çalıştayı, 15 – 18 Mayıs 2014. Tokat