

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDALAR VE BİYOLOJİK ÖRNEKLERDEKİ GÜMÜŞ VE
VANADYUMUN TAYİNİ İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON
ESASLI ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

ÇİĞDEM ER ÇALIŞKAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
Haziran 2016

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDALAR VE BİYOLOJİK ÖRNEKLERDEKİ GÜMÜŞ VE
VANADYUMUN TAYİNİ İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON
ESASLI ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Çiğdem ER ÇALIŞKAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


DANIŞMAN
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ


KIRŞEHİR
Haziran 2016

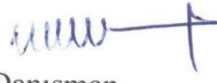
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne


Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.


Başkan
Prof. Dr. Mehmet ERDEM


Üye
Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER


Üye
Prof. Dr. Mustafa KURT


Danışman
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ


Üye
Doç. Dr. İsmail AKDENİZ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2016

Prof. Dr. Levent KULA
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Doktora tezi olarak sunduğum ” Gıdalar ve Biyolojik Örneklerdeki Gümüş ve Vanadyumun Tayini için Katı Faz Ekstraksiyon Esaslı Analitik Yöntem Geliştirilmesi” başlıklı çalışmamın, akademik kurallara ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını, yararlandığım eserlerin kaynaklarda eksiksiz olarak gösterildiğini ve çalışmamın içinde kullanıldıkları her yerde bunlara eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Çiğdem ER ÇALIŞKAN

**GIDALAR VE BİYOLOJİK ÖRNEKLERDEKİ GÜMÜŞ VE VANADYUMUN
TAYİNİ İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON ESASLI ANALİTİK YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

(Doktora Tezi)

Çiğdem ER ÇALIŞKAN

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

2016

ÖZET

Bu çalışmada Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile gıdalar ve biyolojik örneklerdeki gümüş Ag(I) ve vanadyumun V(IV) tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada, asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon (ACVS) ve *Rhodococcus ruber* biyokütlesi (RrBB) adsorban olarak kullanılmıştır. Ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kolon tekniği uygulanmıştır. En uygun koşulların belirlenmesi amacıyla; örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisi ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi ve adsorbanların kapasiteleri araştırılmıştır.

ACVS dolgulu kolonda sırasıyla Ag(I) ve V(IV) için gözlenebilme sınırları (LOD) 0,18 ve 0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapmalar (%RSD) 1,5 ve 1,8; zenginleştirme faktörleri; 200 ve 150; adsorpsiyon kapasiteleri 71,94 ve 9,96 mg g^{-1} bulunmuştur. RrBB ile yapılan çalışmada, V(IV) için geri kazanma değerleri analitik amaçlı kabul edilen aralıkta (% 100±5) bulunmamıştır. Ag(I) için ise LOD 1,24 $\mu\text{g L}^{-1}$; % RSD 3,9; zenginleştirme faktörü 200 ve adsorpsiyon kapasitesi 28,4 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla ve belgeli referans madde kullanılarak kontrol edilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli biyolojik ve gıda örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Zenginleştirme, Gümüş, Vanadyum, Aktif karbon, Biyokütle, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri.

Sayfa Adedi : 102

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

**DEVELOPING AN ANALYTICAL METHOD BASED SOLID PHASE
EXTRACTION (SPE) FOR DETERMINATION OF SILVER AND
VANADIUM IN FOODS AND BIOLOGICAL SAMPLES**

(Ph.D. Thesis)

Çiğdem ER ÇALIŞKAN

Ahi Evran University

Institute of Natural Science

2016

ABSTRACT

In the present study, a new solid phase extraction (SPE) method was developed for the determination of trace amount of silver Ag(I) and vanadium V(IV) in foods and biological samples by using High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS- FAAS). In the study, a new activated carbon obtained from the vine shoots (ACVS) and *Rhodococcus ruber* biomass (RrBB) were used as adsorbents. The column technique has been applied in the separation and enrichment process. In order to determine the most favorable conditions; the pH of the sample solution, the type and concentration of the recovery solution, the flow rate of the sample solution and the recovery solution, the volume of the sample solution, the effect of foreign ions on the yield of recovery of analyte ions, and adsorbent capacity was investigated.

In the column containing ACVS, respectively for the Ag(I) and V(IV) the detection limits (LOD) 0.18 and 0.24 $\mu\text{g L}^{-1}$, the relative standard deviations (RSD %) 1.5 and 1.8, the enrichment factors 200 and 150, the adsorption capacities was determined to be 71.94 and 9.96 mg g^{-1} . In the study with RrBB, the recovering values of the V(IV) were not found in the accepted analytical intervals ($100 \pm 5\%$). Whereas for Ag(I) LOD 1.24 $\mu\text{g L}^{-1}$, RSD % 3.9, enrichment factor 200 and the adsorption capacity was determined to be 28.4 mg g^{-1} . The accuracy of the method was checked by recovering of the known amount analyte ions added to the actual sample and by using certified reference material. The developed method has been successfully applied to a variety of biological and food samples.

Keywords : Preconcentration, Silver, Vanadium, Activated carbon, Biomass, Flame Atomic Absorption Spectrometry.

Number Of Pages : 102

Thesis Advisor : Associate Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, deneyim ve bilgileriyle beni yönlendiren, sürekli yanımda olan, Doktora öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen, insani yönlerini ve bilim insanlığını örnek aldığım tez danışmanım değerli hocam sayın Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında katkılarını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullanılan yeni tür aktif karbonu sentezleyen sayın Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e, kullanılan bakteri biyokütlesini sağlayan sayın Doç. Dr. Ergin KARİPTAŞ'a, deneysel çalışmalar esnasında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım araştırma görevlisi Esin KIRAY'a çok teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi doktora öğrenimim boyunca da özverili, destekleyici ve teşvik edici olan değerli eşim Volkan ÇALIŞKAN'a, bugünlere gelmemde maddi ve manevi katkılarını ve fedakarlıklarını unutamayacağım aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>No</u>
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. ESER ELEMENTLER	5
2.2. GÜMÜŞ VE VANADYUMUN ÖNEMİ	5
2.3. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	8
2.3.1. Zenginleştirme Faktörü	9
2.4. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	10
2.4.1. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi	11
2.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	12
2.4.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi	12
2.4.4. Uçuculaştırma Yöntemi.....	13
2.4.5. İyon Değiştirme Yöntemi.....	13
2.4.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE).....	13
2.4.6.1. Kolon tekniği	16
2.4.6.2. Çalkalama tekniği (kesikli sistem).....	16
2.4.6.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği.....	17
2.5. GÜMÜŞ VE VANADYUMUN SPE İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE İLİŞKİN ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
2.6. AKTİF KARBON VE BİYOKÜTLENİN SPE İÇİN ÖNEMİ.....	19
2.7. ESER ELEMENT ADSORPSİYONU VE BİYOSORPSİYONU	21
2.8. ESER ELEMENT ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	24
2.8.1. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (FAAS).....	24
2.8.2. AAS'de Işın Kaynakları	27

2.8.3. AAS'de Atomlaştırıcılar	29
2.8.4. AAS'de Monokromatörler	37
2.8.5. AAS'de Dedektörler	37
2.9. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİNDE GİRİŞİMLER	38
2.10. ANALİZ YÖNTEMLERİNDE BAZI ANALİTİK KAVRAMLAR.....	41
2.10.1. Duyarlılık	41
2.10.2. Doğruluk ve Kesinlik	41
2.10.3. Gözlenebilme Sınırları	42
2.10.4. Tayin Sınırı.....	42
2.10.5. Çalışma Aralığı	43
2.11. AAS'DE NİCEL ANALİZ.....	43
2.11.1. Kalibrasyon Yöntemi	44
2.11.2. Standart İlave Yöntemi.....	44
2.12. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. CİHAZLAR VE MALZEMELER	47
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.....	47
3.1.2. FT-IR Spektrometrisi ve Elementel Analiz Cihazı	47
3.1.3. SEM cihazı	48
3.1.4. pH Metre	48
3.1.5. Cam Kolonlar	48
3.2. KİMYASAL MADDELER.....	48
3.2.1. Gümüş Stok Çözeltisi.....	48
3.2.2. Vanadyum Stok Çözeltisi.....	48
3.2.3. Standart Metal Çözeltileri	49
3.2.4. Sodyum Stok Çözeltisi	49
3.2.5. Potasyum Stok Çözeltisi.....	49
3.2.6. Magnezyum Stok Çözeltisi	49
3.2.7. Kalsiyum Stok Çözeltisi.....	49
3.2.8. Amonyak Çözeltisi	50
3.2.9. Hidroklorik Asit Çözeltisi	50
3.2.10. Nitrik Asit Çözeltisi	50

3.2.11. Hidrojen Peroksit Çözeltisi	50
3.2.12. Perklorik Asit Çözeltisi	50
3.2.13. Etanol	50
3.3. ÖRNEK TEMİNİ VE HAZIRLANMASI	51
3.3.1. Örneklerin Temini	51
3.3.2. Su Örneklerinin Analizi	51
3.3.3. Gıda ve Serum Örneklerinin Analizi.....	51
3.4. ADSORBANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	52
3.4.1. ACVS Sentezi ve Karakterizasyonu	52
3.4.2. RrBB Sentezi ve Karakterizasyonu.....	54
3.5. SPE İLE ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ.....	56
3.5.1. Kolonun Hazırlanması.....	56
3.5.2. Model Çözeltilerle En Uygun Deneysel Koşulların Belirlenmesi	57
3.5.3. Analit Geri Kazanma Verimine Model Çözelti pH' nın Etkisi.....	58
3.5.4. Analit Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin Etkisi.....	58
3.5.5. Analit Geri Kazanma Verimine Model Çözelti Akış Hızının Etkisi....	58
3.5.6. Analit Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi	59
3.5.7. Analit Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi.....	59
3.5.8. Analit Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi	59
3.5.9. Adsorbsiyon Kapasitesi ve Adsorbsiyon Modelleri.....	59
3.5.10. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans).....	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
4.1. ACVS DOLGULU KOLON SİSTEMİNDE GERİ KAZANMA	62
4.1.1. Ag(I) ve V(IV) Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi.....	62
4.1.2. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi.....	63
4.1.3 Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi... 64	
4.1.4. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Akış Hızı Etkisi	65
4.1.5. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı Etkisi.....	66
4.1.6. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Örnek Hacmi (Değişimi) Etkisi.....	67

4.1.7. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarı Etkisi	68
4.1.8. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi.....	69
4.1.9. Adsorbsiyon İzotermi	70
4.1.10. Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği.....	72
4.2. RrBB DOLGULU KOLON SİSTEMİNDE GERİ KAZANMA.....	74
4.2.1. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi	74
4.2.2 Ag(I) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözültisi Etkisi	75
4.2.3. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözültisi Akış Hızı Etkisi.....	76
4.2.4. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözültisi Akış Hızı Etkisi.	76
4.2.5. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Örnek Hacmi (Değişimi) Etkisi	77
4.2.6. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarı Etkisi.....	77
4.2.7. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi	78
4.2.8. Adsorbsiyon İzotermi	80
4.2.9. Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği.....	80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	97

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. AAS' de kullanılan alevin özellikleri	33
Çizelge 2.2. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları	43
Çizelge 3.1. ACVS' nin elementel analiz sonuçları	54
Çizelge 4.1. Ag(I) ve V(IV)'ün HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri	62
Çizelge 4.2. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimine geri alma çözeltisi cinsi etkisi	65
Çizelge 4.3. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi.....	70
Çizelge 4.4. Belgeli referans madde analizi.....	72
Çizelge 4.5. ACVS dolgulu kolonda çeşitli gıda örneklerinde Ag(I) ve V(IV) Düzeyi	73
Çizelge 4.6. ACVS dolgulu kolonda çeşitli su ve biyolojik örneklerindeki Ag(I) ve V(IV) düzeyi	73
Çizelge 4.7. Ag(I) geri kazanma verimine geri alma çözeltisi etkisi.....	75
Çizelge 4.8. Ag(I) geri kazanma verimine yabancı iyon etkisi.....	79
Çizelge 4.9. Belgeli referans madde analizi.....	80
Çizelge 4.10. RrBB dolgulu kolonda bazı su örneklerindeki Ag(I) düzeyi.....	81
Çizelge 5.1. Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS ve RrBB dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında en uygun deney değişkenleri	86
Çizelge 5.2. Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS ve RrBB dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri	86
Çizelge 5.3. Belirlenen bazı analitik performans değişkenlerinin literatürdeki bazı analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması.....	88
Çizelge 5.4. Analit iyonlarının ACVS ve RrBB üzerindeki adsorpsiyonları için Langmuir izoterm değişkenleri	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. SPE uygulaması ile maddelerin ayrılmaları	14
Şekil 2.2. SPE' de kullanılan a)mikroplakalar, b)kolon, diskler c)vakum manifoldu	15
Şekil 2.3. AAS cihazının blok akış şeması	25
Şekil 2.4. Oyuk katot lambası	27
Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası	28
Şekil 2.6. HR-CS AAS cihazının şematik gösterilişi	29
Şekil 2.7. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	31
Şekil 2.8. AAS' de ön karıştırılmalı alevli yakıcı	31
Şekil 2.9. AAS' de ön karıştırmasız alevli yakıcı	32
Şekil 2.10. AAS' de laminer akışlı başlık	32
Şekil 2.11. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	34
Şekil 2.12. Hidrür oluşturma tekniği ve soğuk buhar tekniğinin akış şeması	37
Şekil 2.13. Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin gösterimi	40
Şekil 2.14. Emisyon hattının şekline akımın etkisi	40
Şekil 2.15. Standart katma eğrisi için grafik örneği	45
Şekil 2.16. Taramalı elektron mikroskop kolonu şematik gösterimi	46
Şekil 3.1. HR-CS FAAS cihazı	47
Şekil 3.2. ACVS FT-IR spektrumu	53
Şekil 3.3. ACVS' nin 700 °C ısıtma işlemdeki SEM görüntüsü	54
Şekil 3.4. RrBB FT-IR spektrumu	55
Şekil 3.5. RrBB 'nin 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	55
Şekil 3.6. RrBB 'nin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	56
Şekil 3.7. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek	57
Şekil 4.1. Ag(I) tayini için kalibrasyon grafiği	63
Şekil 4.2. V(IV) tayini için kalibrasyon grafiği	63
Şekil 4.3. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin pH ile değişimi	64
Şekil 4.4. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin çözeltinin akış hızı ile değişimi .	66
Şekil 4.5. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerinin geri alma çözeltisi akış hızı ile değişimi	67
Şekil 4.6. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerine çözelti hacminin etkisi	68

Şekil 4.7. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerinin adsorban miktarı ile değişimi	69
Şekil 4.8. Ag(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.9. V(IV) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.10. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin pH ile değişimi	74
Şekil 4.11. Ag(I) geri kazanma veriminin çözeltilerin akış hızı ile değişimi	76
Şekil 4.12. Ag(I) geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi.....	77
Şekil 4.13. Ag(I) geri kazanma veriminin adsorban miktarı ile değişimi.....	78
Şekil 4.14. Ag(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

HR CS-FAAS	:Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
SPE	:Katı Faz Ekstraksiyon
ACVS	:Asma dalından elde edilen aktif karbon
RrBB	: <i>Rhodococcus ruber</i> bakteri biyokütlesi
LOD	:Gözlenebilme sınırı
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü
OSHA	:İş güvenliği ve sağlık yönetimi
ACGIH	:Amerikan yönetsel endüstriyel hijyenistler konferansı
NIOSH	:Ulusal iş güvenliği ve sağlığı enstitüsü
ICP-AES	:İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	:İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
LLE	:Sıvı-sıvı ekstraksiyon
BPDM	: 4,4-bis- (3-feniltiyöüre) difenil metan
Pb-DDTC	: Kurşun dietilditiokarbamat
BPAH	:Poli akrilohidrazidinin benzil türevi
ETAAS	:Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
AFS	:Atomik Floresans Spektrometrisi
ICP-OES	:İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
GF-AAS	:Grafit fırınlı Atomik Absorbsiyon spektrometrisi
NAA	:Nötron Aktivasyon Analiz
EBL	:Elektrotsuz boşalım lambaları
OKL	:Oyuk Katot Lambası
LOQ	:Tayin sınırı
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskop
PTFE	:Politetraflor etilen
ZF	:Zenginleştirme Faktörü
RSD	:Bağıl Standart Sapma

DLLME	:Dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon
APDC	:Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
BPAH	: Poliakrilohidrazit benzil türevi
PONPE	: Polietileneglicolmono-p-nonilfenileter
BIES	:Bis((1H-benzo [d] imidazol-2yl)etil) sülfan
MWNTs	:Çok duvarlı karbon nanotüpleri
PAR	: 4-(2-Pridilazo)resorsinol
PAN	:1-(2- piridilazo)-2-naftol

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusuyla birlikte, endüstriyel üretimin de hızla geliştiği günümüzde, insan yaşamını çok yönlü olarak doğrudan veya dolaylı olarak etkileyen etkenlerden biri de çevreye salınan ağır metal iyonlardır. Konunun önemi dolayısıyla ağır metallerin eser düzeydeki tayinleri için ihtiyaç duyulan alet, yöntem ve teknik geliştirilmesi çalışmaları da artan bir ivmeyle sürmektedir.

Kullanım alanları itibariyle Ag(I) ve V(IV) türlerinin ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak gıda yoluyla taşınması doğa ve ekosistemi oluşturan tüm canlıların etkilenmesine neden olmaktadır. Bu nedenle gıdalar ve biyolojik örneklerdeki diğer ağır metaller gibi Ag(I) ve V(IV) iyonlarının tayin edilmesi de oldukça önemlidir.

Genellikle, çeşitli örneklerde düşük derişimlerdeki birçok eser türün doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini; kullanılan aletsel tekniklerin tayin sınırının yüksek olması ve ortamda bulunan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle mümkün olamamaktadır [1]. Bu sorunların aşılması tayin öncesi ayırma/zenginleştirme yöntemlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir.

Zenginleştirme ve/veya ayırmanın temel amacı, düşük derişimdeki eser metallerin karmaşık örnek ortamlarından ayrılması, bilinen bir ortama alınması ve bu suretle deriştirerek tayin yöntemi için girişimlerin olmadığı bir ortamda duyarlı olarak tayin edilmesidir. Eser metalin ana ve yan bileşenlerden ayrılması yanında büyük hacimdeki örnek çözeltilisindeki elementlerin daha küçük hacimlere alınması onların derişimini tayin sınırına getirmekte; böylece yöntemin duyarlılığı artırılmakta, gözlenebilme sınırı değerleri (LOD) düşürülebilmektedir.

Eser metal tayinlerinde ucuzluğu ve kullanım kolaylığı nedeniyle Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometriler (FAAS) tercih edilmektedir. Bu cihazların yeterli olmayan duyarlılıkları ise genellikle zenginleştirme yöntemleri kullanılmak suretiyle telafi edilmektedir.

Son yıllarda, oyuk katot lambalı (hat kaynaklı) AAS (LS-FAAS)'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı HR CS-FAAS cihazları geliştirilmiştir. Tayini mümkün olan tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanabilmekte ve böylece lamba maliyeti düşürülmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambası kullanılmaktadır. Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmaktadır [2]. Sahip olduğu detektör sistemiyle dalga boyuna/piksele karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0,3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenmekte; böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler tespit edilebilmektedir [3]. Çok kısa zamanda oluşup bozulan bazı radyoaktif elementlerin oyuk katot lambaları üretilmediğinden, bu tür elementlerin de tayini HR-CS FAAS ile mümkün olmaktadır. İzotop elementlerin karakteristik dalga boylarında analizler de mümkün olmaktadır. Bazı donanımlar kullanılarak 185-900 nm arasında moleküler absorpsiyon spektrumlarından fosfor, kükürt ve halojenler gibi ametal elementlerin tayini gerçekleştirilebilir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinlerinde yaşanan en önemli sorun kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması; bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıdır. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Bu monokromatör 200 nm'de 2 pikometre çözünürlüğe sahip olduğundan analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) detektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS'de LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır [4].

Çalışmada eser metal tayinleri HR-CS FAAS aygıtı kullanılarak yapılmıştır.

Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon (katı faz ekstraksiyon (SPE)), elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçuculaştırma ile zenginleştirme teknikleri kullanılmaktadır. Uygulanan zenginleştirme teknikleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde

bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek tür hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında SPE yöntemi, basit, hızlı ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili yöntemlerden biridir. [5-7].

SPE yönteminde adsorplayıcı madde olarak kullanılacak malzemeler arasında, zeolit, tarımsal atıklar, nano teknoloji ürünleri, organik reçine, biyokütle, sentetik lifler, balçık mineralleri (titanyum oksit, alüminyum oksit gibi), jel, polimerler, uçucu küller ve aktif karbon vs. sayılabilir.

Bu doktora çalışmasında, SPE yönteminde adsorban olarak asma dalından elde edilen aktif karbon (Activated Carbon from Vine Shoots; ACVS) ve *Rhodococcus ruber* bakteri biyokütlesi (RrBB) kullanılmıştır.

Aktif karbonun yüzey kimyasının değişken karakteristiği, bağıl olarak yüksek mekanik dayanıklılığı, mikro gözenekli yapısı, yeterli gözenek büyüklüğü, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip olması dolayısıyla elektrokimyasal araçlarda elektrot materyali olarak; katalitik üretimde katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak; endüstriyel ölçekte ise ayırma ve saflaştırma sürecinde eşsiz bir adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır [8]. Bu nedenle aktif karbona olan ilgi her geçen gün artmaktadır [9].

Çalışmada kullanılan diğer bir malzeme ise bakteri biyokütlesidir. Son yıllarda ağır metallerin biyolojik yöntemle giderimi de büyük önem kazanmıştır. Yaşayan veya yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atık sularındaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Hemen hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonları adsorbe etme yeteneğine sahiptirler.

Biyosorpsiyon (biyolojik adsorpsiyon) ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasındaki etkileşimin sonucudur. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif

yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar da hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözültiden metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler, iyonları bağlamak için fonksiyonel grupları ve peptid bağlarını da tercih edebilirler [10].

Biyosorpsiyon yöntemi metal iyonu türü, biyokütle türü ve miktarı, derişim, sıcaklık, çözülti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir. Metallerin biyosorpsiyonu genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleks iyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır [11].

Son yıllarda eser metallerin tayini için zenginleştirme ve ayırma tekniklerinin geliştirilmesini amaçlayan çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Yapılan doktora çalışmasında da HR CS-FAAS ile gıdalar ve biyolojik örneklerdeki Ag(I) ve V(IV)'ün tayini için yeni bir SPE yöntemi geliştirilmiştir.

Kolon tekniği kullanılarak gerçekleştirilen zenginleştirme işlemlerinde Ag(I) ve V(IV) iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine örnek çözülti pH'sı, geri alma çözültisi cinsi ve derişimi, çözülti akış hızı, örnek çözülti hacmi ve adsorban miktarı gibi etkenlerin etkisi incelenmiştir. Analitlerin adsorbanlar üzerinde tutunma koşulları optimize edilmiş; belirlenen en uygun koşullarda çeşitli gerçek örneklerde Ag(I) ve V(IV) zenginleştirilmesi ve ardından tayinleri yapılmıştır. Tayinin doğruluğu, kesinliği, geçerliliği bilinen istatistik yöntemler ve standart referans madde (NIST SRM 1640a trace elements in water) kullanılarak gösterilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENTLER

Çeşitli ortamlarda bileşenler derişimlerine bağı olarak ana, yan ve eser bileşen olmak üzere üçe ayrılır. Ana bileşenler; derişimi % 0,1' den daha büyük bileşenleri ifade ederken, yan bileşen; derişimi % 0,1 ile 100 mg L⁻¹ arasında olan derişimler için kullanılır. Eser bileşenler ise; derişimi 100 mg L⁻¹ den küçük olanları ifade etmektedir. Son zamanlarda µg L⁻¹ düzeyindeki derişimler için ultra eser terimi de kullanılmaktadır [12, 13].

Birçok hastalığın tanı ve tedavisinde eser element analizinden yararlanılmaktadır. Bu amaçla kan, serum, plazma, idrar, tükürük, gözyaşı, ter, saç, tüy, kemik, çeşitli organ ve dokular gibi biyolojik örneklerde eser element analizi yapılmaktadır. Birçok örnek, tayini yapılacak bileşene benzer kimyasal özellik gösteren çeşitli inorganik ve organik maddeleri de içeren kompleks yapıdadırlar. Bu nedenle başta biyolojik örnekler olmak üzere çevresel, farmasötik ve gıda gibi kompleks örneklerde güvenilir analizlerin yapılabilmesi için ayırma ve saflaştırma yöntemlerinin yanında uygun aletsel tekniklerin de kullanılmasına gerek duyulur.

2.2. GÜMÜŞ VE VANADYUMUN ÖNEMİ

Gümüş, yer kabuğuna dağılmış bileşikleri içinde Ag(I) iyonları halinde bulunur. İnsan vücuduna solunum ve sindirim yoluyla girer; eser miktarlarda uzun süre alınması toplamsal etki sonucu gümüş zehirlenmesine neden olur [14].

Ağır metallere biri olan gümüşün kullanımı nanoteknolojinin gelişmesi ile yaygınlaşmıştır. Gümüş içeren nanomalzemeler antibakteriyel, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [15]. Dolayısıyla gümüş nanoparçacıklar ve gümüş iyonu içeren malzemelerin endüstride ve günlük yaşamımızda uygulama alanı yaygınlaşmakta; bu malzemeler sürekli olarak gümüş iyonu salınımına neden olmaktadır. Son yıllarda yüksek derişimdeki gümüş iyonlarının bakteri ve insan hücrelerine aynı zamanda çevreye toksik etkisinin olduğu rapor edilmiştir [16].

Gümüş, bir bileşen olarak bakır, arsenik, antimon ve çinko cevherlerinde safsızlık derecesinde bulunduğundan endüstriyel atık olarak çevreyi kirletmektedir. Bu nedenle gümüşün değişik örneklerdeki tayini çevresel sorunlar ve canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir [17].

Metalik haldeki gümüşün aslında inert olmasına karşın ciltle temas ettiğinde nem ve vücut sıvısı etkisiyle iyonize hale gelmesi söz konusudur. İyonize gümüş ise son derece reaktiftir. Doku proteinlerine bağlanarak bakteriyel hücre duvarında ve sonra da hücre zarında yapısal değişikliklere neden olarak mikroorganizmanın ölümüne yol açmaktadır [18, 19].

Geniş yaralarda yüksek miktarda gümüş iyonu içeren yara örtüleri kullanıldığında *argyria* denilen ciltte ve mukozada mavimsi, esmer lezyonların oluşması şeklinde ortaya çıkan bir hastalığa rastlanabilmektedir. Bu hastalığa uzun süre açık yaradan gümüş iyonlarının vücuda alınması neden olmaktadır [18-20].

Nano gümüş partiküllerinin antimikrobiyal etki mekanizmasına ilişkin pek çok çalışma yapılmasına karşın zehirleyiciliği hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır. *In vitro* koşullarda yapılan sınırlı sayıda çalışma nano gümüş partiküllerinin klasik gümüşe ve diğer ağır metallerin nano formlarına oranla çok daha toksik olduklarını göstermektedir [18, 19]. Şekilleri, partikül büyüklükleri, kristaliniteleri, yüzey özellikleri, ortam nemi, ortam pH'ı, ortamda bulunan katyonlar ve derişimleri gümüş nano partiküllerin toksisitesini etkileyen etkenler arasında bulunmaktadır [21]. *In vitro* çalışmalar nano gümüş partiküllerinin memelilerde beyin, karaciğer ve üreme hücrelerinde hasarlar oluşturduğunu ortaya koymaktadır. FDA (Food and Drug Administration), mikro ya da nano partiküller içeren koloidal gümüş çözeltilerinin kullanımının nörolojik sorunlara, baş ağrısına, cilt irritasyonuna, halsizliğe, mide rahatsızlıklarına ve böbrek rahatsızlıklarına yol açabileceği konusunda uyarmıştır [19]. Ayrıca gümüş nano partiküllerinin ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak gıda yoluyla hem doğayı hem de ekosistemi oluşturan tüm canlıları etkileyeceği rapor edilmektedir [21-23].

WHO (Dünya sağlık örgütü) 1996 verilerine göre ise 0,4-1,0 mg L⁻¹ aralığındaki gümüş derişiminin böbrekler, karaciğer ve dalakta patolojik değişmelere neden olduğunu belirtilmiştir [24].

WHO 1996'da gümüş içeriğinin doğal sularda 0,2–0,3 µg L⁻¹, dezenfeksiyon amaçlı kullanılan sularda ise 5 µg L⁻¹ değerleri arasında olduğunu belirtmiştir [24].

Vanadyum, yer kabuğunda ortalama 100 mg kg⁻¹ düzeyinde bulunmaktadır. Özellikle fueloil ve kömür yakan endüstriyel tesislerden atmosfere oksitleri halinde vanadyum yayılır [25].

Vanadyum insan ve hayvanlarda temel eser elementlerden biri olarak kabul edilir. Bir geçiş elementi olan vanadyum (-3,-1,0,+1,+5) değerliklerinde bulunabilir. Biyolojik sistemlerde daha çok vanadat V(V) ve vanadil V(IV) formunda bulunur. Yaklaşık % 90'ı proteinlere (özellikle transferrine) bağlıdır; her iki tür de beslenme ile ilgili toksik özelliklere sahiptir [26, 27].

Vanadyum gıdalarda düşük derişimlerde bulunmasına karşın (<1 ng g⁻¹), popülasyonun büyük bir kısmı için gıdalar temel alım kaynağıdır. Günlük alınımı 10-60 mg arasında değişebilir. İdrarda biyolojik yarılanma ömrü 20-40 saat olup hızla böbrekler yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Genelde vanadyum bileşiklerinin toksisitesi düşüktür, beş değerli bileşikleri ise oldukça toksiktir [26].

Vanadyum bileşiklerinin toksik etkilerinin çoğu sistemik toksisiteden ziyade üst solunum yolları ve gözlerin lokal irritasyonu şeklindedir. Vanadyum tozları ile temas üst solunum yolları irritasyonu, nazal hemoraji, konjunktivit, öksürük ve göğüs ağrısı gibi sonuçlar yaratabilir [27].

Vanadyum pentaoksit tozlarına maruz bırakılan farelerde akciğer kanserine rastlanmıştır. IARC (The International Agency for Research on Cancer) Vanadyumu insanlar için kanjorejen olarak belirlemiştir. ACGIH (The American Conference of

Governmental Industrial Hygienists) kuruluğu da vanadyum pentaoksit için 0,05 mg m⁻³ derişim sınırını önermiştir. NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) sağlık ve yaşam için 35 mg m⁻³ vanadyumu tehlike sınırı olarak önermiştir. Günlük gıdalarla alınan vanadyum miktarı 0,01-0,02 mg olarak rapor edilmiş; içme sularında ortalama değer olarak 0,001 mg L⁻¹ belirlenmiştir.

2.3. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Günümüzde ng g⁻¹ ve pg g⁻¹ mertebesinde elementler uygun analitik yöntemler ile yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Ancak, birçok ortamda bu derişimdeki elementlerin tayini oldukça zor olmaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmasına “girişim etkisi” denir. Bu durum tayinin duyarlığına ve doğruluğuna etki eder; hatta bazı hallerde tayin yapılamaz. Girişim etkisinin olmadığı ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri bağlı yöntemler olduğundan standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun yanında karmaşık örnek ortamlarından kaynaklanan girişimler ve tayin cihazının duyarlığının yeterli olmaması nedeniyle çevre, toprak, gıda, biyolojik örnekler gibi örneklerdeki eser metallerin tayini oldukça zordur [7].

Bu sorunların giderilmesine yönelik olarak tayin elementinin gerek uygun bir ortama alınması, gerekse deriştirilmesi amaçlı ayırma-zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak zenginleştirme yöntemleri olarak adlandırılır. Eser türlerin buldukları ortamın uygulanacak tayin yöntemine uygun olmaması, ortamda bulunan diğer türlerin bozucu etki göstermesi ve çalışılan örnekteki eser türlerin derişiminin çalışılan yöntemin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemi gereklidir. Zenginleştirme işlemleri ile analit hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilmiş olur. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orjinal matriks tayin için daha uygun yeni bir matrikse dönüştürülür [28].

Ayırma ise, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır.

Ayırma-zenginleştirme işlemleri ile tayin basamağında iyileştirmeler sağlanır. Bunlar şöyle özetlenebilir;

-Eser bileşen derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.

-Eser bileşenler uygun ortama alındığından, girişimler engellenir.

-Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

-Ayırma işlemi ile eser bileşenler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.

-Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

Bir örnek düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemiyor ise zenginleştirme yöntemi kullanılarak ilgilenilen tür tayin edilebilir. Zenginleştirme basamağının esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve çalışılan türün derişimini artırmaktır [7].

2.3.1. Zenginleştirme Faktörü

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya zenginleştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. F, zenginleştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_T^0 ve Q_T sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır. Uygulamada verimin % 95'ten büyük olması istenir, ancak tekrarlanabilirliğin iyi olması durumunda % 90'dan büyük verimler güvenilerek kullanılabilir [29].

2.4. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Teknolojide ki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g kg}^{-1}$ veya ng kg^{-1} düzeyindeki eser elementlerin tayini için çeşitli cihazların üretilmesine karşın matriks bileşenlerinin girişimleri nedeniyle bozucu etkisi olan türlerin uzaklaştırılmasına olan ihtiyaç ayırma/zenginleştirme yöntemlerinin önemini artırmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmelerinde çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlardan aşağıda özetle söz edilmiştir.

Günümüzde ng g^{-1} ve daha düşük düzeydeki eser elementler zenginleştirildikten ve/veya buldukları ortamdan ayrıldıktan sonra uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya doğrudan ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonra da ya doğrudan ya da zenginleştirme işleminden sonra tayin yapılır.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliğini ve doğruluğunun yeterli olması için söz konusu eser bileşenlerin kayıplarının en aza indirilmesi gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin en az seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmesi gerekir. Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler analitik sonuçlarda hataya neden olabilir.

Bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin doğrudan uygulanmaları zor veya imkânsızdır. Çünkü;

- Analiz edilecek eser element derişimi yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
- Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,

- Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
- İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
- Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
- Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu doğrudan tayin için uygun olmayabilir.

2.4.1. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu organik bileşik ve metal iyonlarının ayrılması, saflaştırılması ve deriştirilmesinde kullanılan yöntemlerden birisidir [28-31]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu birbiriyle karışmayan iki çözücü arasında çözünenlerin dağılımına dayanan heterojen bir kimyasal denge reaksiyonudur. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı ICP-AES (İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi), ICP-MS (İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi) ve AAS gibi aletsel analizlerde de kullanılır [32, 33]. Sulu çözeltide organik çözücünün çözünürlüğü önemli olup, ekstraktın kaybına neden olur ve bu durum ekstraksiyonda verimi etkiler [34].

Bir ekstraksiyon işleminde ekstraksiyon derecesi, ekstrakte edilen maddenin seçilen çözücüdeki dağılıma oranının büyük olmasına, organik fazın niteliğine, hacmine ve ortamın pH' sına bağlıdır. Çözücü seçilirken, ekstrakte edilen maddenin organik fazdan geri kazanılmasındaki kolaylık ve ekstraksiyondan sonra yapılacak işlemler mutlaka dikkate alınması gerekir. Ayrıca çözücünün, yeterince saf olması, çabuk bozunmaması, düşük kaynama noktasına sahip olması, su ile kararlı emülsiyonlar yapmaması ve yoğunluğu sudan yeterli miktarda farklı olması gerekir. İstenilen bu özellikler bazen organik çözücüler karıştırılarak da sağlanabilir [34]. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin basitliği, hızlılığı, analitin ve adsorbanın geri kazanılma kolaylığı, yüksek örnek kapasitesi, genellikle iyi tekrarlanabilirlik ve standart metotlar için genel kabulünün olması avantajlarıdır [35]. LLE (Sıvı-sıvı ekstraksiyon) yönteminde kullanılan toksik çözücülerin miktarının fazla olması,

emülsiyon oluşum eğilimi, otomasyon için düşük potansiyel gibi dezavantajları nedeniyle son zamanlarda katı-faz ekstraksiyonu ile yer değiştirmiştir. Katı faz ekstraksiyonunun hızlı, basit, kararlı ve ucuz olması, katı fazın tekrar kullanılabilmesi, yüksek önderiştirme faktörü elde edilmesi ve az miktarda çözücü kullanılması gibi avantajlara sahip olması bu değişimi zorunlu kılmıştır.

2.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Çöktürme metotlarının elementlerin ayrılmasında kullanımı sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metotları genelde eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılmaktadır [36, 37].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin nicel ayrılmasında, kolektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcının ilave edilmesi gerekir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenen eser elementler çökelek üzerinden adsorplanır. Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği ile analitlerin tayini yapılır.

2.4.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi

Eser metallerin elektrolizle bir elektrot üzerinde toplanıp, daha sonra küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Uygun koşullar sağlanarak eser metallerin çalışma elektrotu üzerinde birikmeleri sağlanır. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrotun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrotu olarak cıva elektrotu, platin elektrotu kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrotlarda kullanılmaktadır.

2.4.4. Uçuculaştırma Yöntemi

Uçurma ile zenginleştirme işlemi, uçuculuğu çok yüksek olan bazı elementler için uygulanmaktadır. Uçurma ile ayırma yöntemi iki şekilde uygulanmaktadır. Ya matriks eser elementten uçurularak ya da eser element matriksten uçurularak ayrılır. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Örneğin, AAS' de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanan tekniktir. Uçuculukları yüksek olan arsenik, selenyum, tellür, antimon hidrürlerine dönüştürülerek tayin edilirler. İnorganik eser analizlerinde metallerin uçurma ile zenginleştirme teknikleri çok yaygın olarak kullanılmamaktadır [37, 38].

2.4.5. İyon Değiştirme Yöntemi

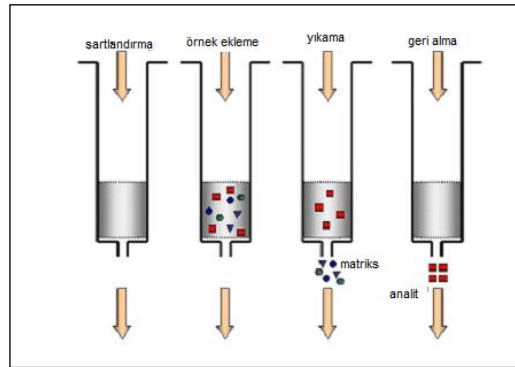
İyon değiştirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirme tekniği kullanılarak yapılan zenginleştirme işleminde genelde iyon değiştirici reçine kolona yerleştirilir. Eser elementleri içeren çözelti kolondan geçirilerek, metal iyonlarının kolonda tutunması sağlanır. Çözelti içinde bulunan iyonlar temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirir. Reçinedeki metaller elüe edilerek eser elementler tayin edilir.

2.4.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE)

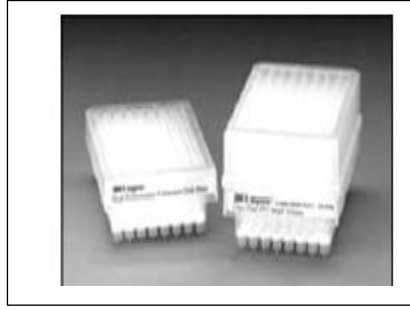
Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanır. Bu yöntem ile tayin edilecek tür hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. SPE; kan, serum, idrar, su, toprak, organik kirleticiler gibi biyolojik, farmasötik ve çevresel örneklerin yanında ve gıda örnekleri de dahil bir çok matriksin analizinde kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinin başında gelmektedir [5-7].

Katı faz üzerinde eser bileşenlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser turlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yontemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katyon ve anyon değiştirici reğineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18, oktadesil bağlı silika-jel, selulozik iyon değiştiriciler sayılabilir [7]. SPE yontemi, uygulamalarda temel olarak tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı orneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma, zenginleştirme ve sonraki analiz aşamaları iwin geçirilmesi esasına dayanmaktadır [6].

Sıvı orneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla geręekleřtirilebildięi gibi, zaman kaybının onune geğmek amacıyla peristaltik pompa yardımıyla da yapılabilir. Son yıllarda aynı prensiple çok daha düşük miktarda orneğin uygulandığı çok sayıda kuyucuk içeren SPE plakaları da kullanılmaktadır [6]. şekil 2.1 ve şekil 2.2’de klasik bir SPE kolonunun yapısı, çeşitli ticari SPE kolon, disk ve plakaları ile vakum pompa ve manifoldlu süzme düzeneği görölmektedir [6].



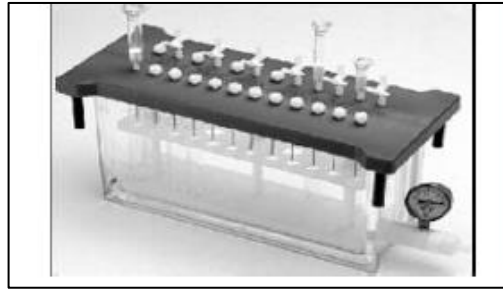
şekil 2.1. SPE uygulaması ile maddelerin ayrılmaları [39]



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.2 SPE' de kullanılan a)mikroplakalar, b)kolon, diskler, c)vakum manifoldu

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki fonksiyonel gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler ile açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve van der Waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur [6].

SPE yönteminin bazı avantajları vardır. Katı faz ekstraksiyon yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik ve organik çözücüler kullanılır; bunların miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur; ayrıca tayin edilecek türün kirlenme riski artar. SPE yönteminde katı faz gerekli rejenere ve temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilirdiği gibi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir.

SPE işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla birleştirilebilmektedir. Bu nedenle zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir.

SPE çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir yöntemdir.

SPE yönteminde en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadir olarak gerçekleşir.

SPE yöntemi özellikle sahip olduğu avantajları nedeniyle özellikle çevre ve gıda, biyoanaliz, analitik biyokimya, farmasotik, toksikoloji ve kozmetik, organik sentez gibi alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinden birisi haline gelmiştir [6, 7]. Yöntem genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama (kesikli sistem) tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir.

2.4.6.1. Kolon tekniği

Katı faz ekstraksiyon yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, çoğunlukla tayin edilecek türün derişimine bağlıdır; genellikle 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir; böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir.

2.4.6.2. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)

Bu teknikle tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri

kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da belirlenebilmektedir [40].

2.4.6.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde örnek çözeltilisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltilisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır [41].

2.5. GÜMÜŞ VE VANADYUMUN SPE İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE İLİŞKİN ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Önceki çalışmalarda gümüş ve vanadyumun tayini için birçok katı faz ekstraksiyon yöntemi belirlenmiştir. Bunların çoğu çevre örneklerine ilişkindir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

4,4-bis- (3-feniltiyöüre) difenil metan (BPDM) ile modifiye edilmiş magnetik aktif karbon kullanılan bir çalışmada Ag(I)'in zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyon tekniği geliştirilmiş ve Ag(I) tayini için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ayrıca zenginleştirme ve tayin işlemine olası girişim yapabilecek iyonların etkileri de incelenmiştir. Çalışmada doğrusal çalışma aralığı $0,01-28 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 125, gözlenebilme sınırı $2,3 \text{ ng L}^{-1}$ ve adsorpsiyon kapasitesi $32,6 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem su örneklerindeki gümüş tayinine başarılı bir şekilde uygulanmıştır [42].

3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş MCM-41 nano gözenekli silika kullanılarak geliştirilen bir katı faz ekstraksiyon metoduyla gerçek örneklerdeki bakır, gümüş, altın ve paladyum tayini ve zenginleştirilmesi çalışması yapılmıştır. Ayrılan ve zenginleşen elementler FAAS ile tayin edilmiştir. Zenginleştirme faktörü altın, paladyum, gümüş ve bakır için sırasıyla 633, 567, 667 ve 600; adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 290 mg g^{-1} , 155 mg g^{-1} , 160 mg g^{-1} ve 130

mg g⁻¹; gözlenebilme sınırları ise sırasıyla 0,09 ng mL⁻¹; 0,08 ng mL⁻¹; 0,5 ng mL⁻¹ ve 0,03 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır [43].

Benzotiazol kaliks [4] aren ile modifiye edilmiş silika jelin (APS-L1) katı faz malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmada su örneklerindeki Ag (I)' FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemde, pH, geri alma çözeltisi, numune akış hızı değişkenlerinin en uygun değerleri belirlenmiştir. Gümüş iyonları için en uygun pH aralığı 6,0-7,0 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemde, adsorpsiyon kapasitesi: 12,2 mg g⁻¹, örnek akış hızı 3 mL min⁻¹, bağıl standart sapma: %3,3 – 6,1 ve gözlenebilme sınırı 0,44 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir [44].

Su örneklerindeki gümüşün on-line katı faz ekstraksiyon tekniği ile ayrılması ve FAAS ile tayini için geliştirilen bir yöntemde kurşundietildiokarbamet (Pb-DDTC) adsorban olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem sonucu, zenginleştirme faktörü 110, bağıl standart sapma %3,1, gözlenebilme sınırı 0,2 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir [45].

Ag(I) iyonlarının FAAS ile tayini için poli akrilohidrazidinin benzil türevinin (BPAH) adsorplayıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada zenginleştirme faktörü 100, bağıl standart sapma %5,3 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem bazı su örneklerindeki Ag(I) tayini için uygulanmıştır [46].

Katı faz olarak Amberlit XAD-16 kullanılmak suretiyle Ag(I)' in zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini için yeni bir yöntemin geliştirildiği bir çalışmada, geri kazanma verimi % 99,20, zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilme sınırı 0,047 mg L⁻¹ ve adsorpsiyon kapasitesi 4,66 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur [47].

Su ve gıda örneklerindeki V(V)'in ayrılması-zenginleştirilmesi için nanogözenekli iyon baskılanmış polimerin katı faz malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmada tayinler ETAAS ile yapılmıştır. Yöntemin maksimum adsorpsiyon

kapasitesi pH 4,0' de $26,7 \text{ mg g}^{-1}$; geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 289 ve gözlenebilme sınırı $6,4 \text{ ng L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem gıda ve su örneklerindeki V(V) tayinine başarıyla uygulanmıştır [48].

On-line katı faz ekstraksiyon yöntemi ile idrar örneklerindeki V(V), Cd (II) ve Pb (II) tayininin gerçekleştirildiği bir çalışmada poliamino-poli karbositik asit (Nobias chelate PA-1) mini kolonda adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü V(V), Cd (II) ve Pb (II) için sırasıyla 21, 37 ve 12; gözlenebilme sınırları sırasıyla 3 ng L^{-1} ; $0,06 \text{ ng L}^{-1}$ ve 2 ng L^{-1} ; % RSD sırasıyla 2,2; 1,9 ve 3,7 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem standart referans madde ile geçerli kılınmıştır [49].

Çok duvarlı karbon nano tüpün 8-hidroksikinolin ile modifiye edilerek vanadyum'un zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada zenginleştirme faktörünü 100, gözlenebilme sınırları $0,012 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve adsorpsiyon kapasitesi $9,6 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem gıda ve su örneklerindeki vanadyum tayinine başarıyla uygulanmıştır [50].

Maya hücrelerinin immobilize edilerek mini kolonda vanadyumun biyosorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 45, gözlenebilme sınırları $0,06 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntem nehir ve çeşme sularındaki vanadyum tayinine başarıyla uygulanmıştır [51].

2.6. AKTİF KARBON VE BİYOKÜTLENİN SPE İÇİN ÖNEMİ

Aktif karbon, genellikle yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorban malzeme olarak tanımlanabilir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül yoktur. Aktif karbon yüzey kimyasının değişken karakteristiği, bağıl olarak yüksek mekanik dayanıklılığı, mikro gözenekli yapısı, yeterli gözenek büyüklüğü, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip olması dolayısıyla elektrokimyasal araçlarda elektrot materyali olarak, katalitik üretimde katalizör ve

katalizör destekleyicisi olarak, endüstriyel ölçekte ise ayırma ve saflaştırma sürecinde eşsiz bir adsorban olarak kullanılmaktadır [8]. Bu nedenle aktif karbona olan ilgi her geçen gün artmaktadır [9].

Aktif karbon poröz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır [52].

Aktif karbon genellikle, yüksek karbon ama düşük inorganik içeriğine sahip ve nispeten pahalı olan karbonlu malzemelerden elde edilmektedir. Maliyetinin yüksek olması aktif karbonun yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Bu durum düşük maliyetli aktif karbon üretimine olan ilgiyi arttırmıştır. Son yıllarda aktif karbon maliyetini düşürmek için daha kolay yoldan elde edilen tarımsal ürünler veya onların atıkları denenmiş; daha ucuz yoldan elde edilen tarımsal yan ürünlerin gelecek vaat eden ham madde olduğu kanıtlanmıştır [53].

Yapılan çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin karbonizasyonu ve aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç ham maddesine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak değişebileceğini, ancak elde edilen deneysel karbonların adsorpsiyon kapasitesinin ticari amaçla satılan aktif karbonlar ile yarışabilir düzeylerde olduğunu göstermektedir [54, 55].

Yapılan pek çok araştırmada aktif karbon hazırlanmasında; bambu, zeytin, kiraz ve kayısı çekirdekleri, ceviz, fındık, yer fıstığı ve meşe palamudu, hindistan cevizi, palmye kabukları, pamuk sapı, tütün ve çay endüstrisi atıkları, gibi çeşitli materyallerin kullanılabilmesi rapor edilmiştir [9]. Ayrıca bu tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması aktif karbon üretiminde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur [56].

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran özellikler vardır. Bunlar ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması, geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az

polar molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması, adsorpsiyon temelini van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbanlara oranla düşük olması şeklinde belirtilebilir [57].

Son yıllarda ağır metallerin biyolojik yöntemle giderimi de büyük önem kazanmıştır. Yaşayan veya yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Hemen hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonları adsorbe etme yeteneğine sahiptirler.

Biyokütle ile metal giderimi endüstriyel atıkların giderimi için umut verici alternatif bir yöntemdir. Bunun başlıca nedeni düşük maliyetinin olması ve yüksek metal bağlama kapasitesidir. Ölü biyomasın kullanımına dayalı biyosorpsiyon teknolojisi toksisite sınırlamaların olmaması, besin kaynağına ihtiyaç göstermemesi ve uygun desorpsiyon metodu ile bağlı metal türlerinin iyileştirilmesi gibi önemli avantajlar sunmaktadır [11]. Bu avantajlar nedeniyle bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır [58].

Metal biyosorpsiyonda kullanılan mikroorganizma grubu altında bakteri, küf, maya ve alglerden yararlanılmaktadır. Bakteriler arasında *Arthrobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter* ve *Pseudomonas* cinsleri metal biyosorpsiyonunda kullanılan mikroorganizmalar arasındadır [58].

2.7. ESER ELEMENT ADSORPSİYONU VE BİYOSORPSİYONU

Atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına **adsorpsiyon**, katıya (tutucu maddeye) **adsorbent**, katı yüzeyine tutunan maddeye ise **adsorbat** denilir [59]. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğundan, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki derişimin değişmesi olarak da tanımlanır [60].

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde

çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Bu olay, sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır [61]. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon genellikle kendiliğinden olan bir olaydır. Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatif işaretlidir. Bu durum,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Bu bize adsorpsiyon olayının her zaman ekzotermik olduğunu göstermektedir [62]. Adsorpsiyon ısısı da katı yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden ileri gelir.

Adsorpsiyon ısısı -20 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak

yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayının istenilenden daha yavaş olması nedeniyle, eser türlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal adsorpsiyon çok uygun olmamaktadır. Adsorplayıcı türler polar ve apolar olabilir. Polar adsorplayıcı maddelerde elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar adsorplayıcı maddelerde daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde etkilidir.

Sulu ortamlardan metal iyonlarının biyokütle tarafından alınarak uzaklaştırılması **biyosorpsiyon** olarak adlandırılır. Metallerin biyosorpsiyonu (biyolojik adsorpsiyonu) ise genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksiyon ve mikro çökme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersine döndürülebilen bir olaydır [11].

Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasında etkileşimin sonucudur. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözüldüğü metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler, iyonları bağlamak için fonksiyonel grupları ve peptid bağlarını da tercih edebilirler [10].

Biyosorpsiyon (biyolojik adsorpsiyonu) yöntemi metal iyonu türü, biyokütle türü ve miktarı, derişim, sıcaklık, çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir [63].

Biyosorpsiyon yönteminin avantajları ise; ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir, biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir, metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır, canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler, metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir [11].

Bu avantajlar göz önünde bulundurularak yapılan çalışmada gıda ve biyolojik örneklerdeki Ag(I) ve V(IV)'ün ayrılması ve zenginleştirilmesinde ölü bakteri biyokütlesi kullanılmıştır.

2.8. ESER ELEMENT ANALİZ YÖNTEMLERİ

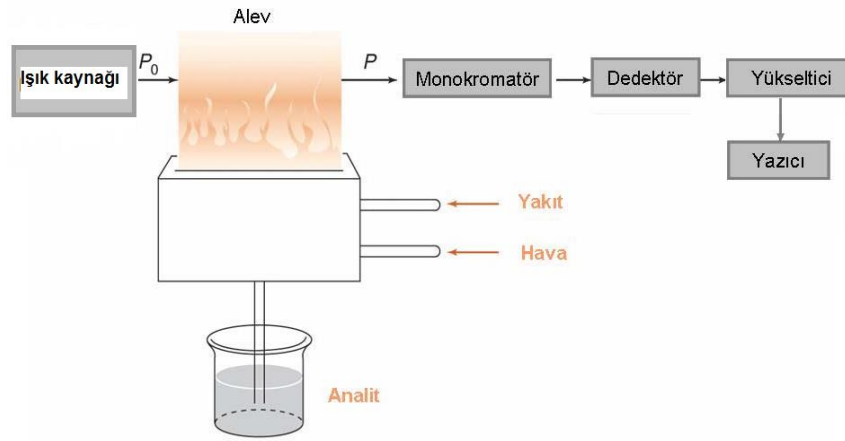
Günümüzde eser metallerin ve metalloidlerin kimya, çevre, gıda, tıp, tarım, eczacılık gibi alanlarda kullanılmak üzere güvenilir, doğru, tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun, seçiciliği yüksek, hızlı ve ekonomik olan yeni analiz tekniklerin geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu analiz tekniklerinden; Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [64]. Bu doktora çalışmasında FAAS kullanıldığı için detaylı olarak açıklanmıştır.

2.8.1. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (FAAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS Elektromanyetik spektrumun UV ve Görünür bölgesinden seçilen ışımının, gaz haline getirilmiş temel enerji düzeyindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanır.

Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan türlerin derişimi ile doğru orantılıdır. Farklı derişimlerdeki bir dizi analit çözeltileri için okunan Absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak nicel analiz yapılır. Atomların absorpladıkları ışının dalga boyu, element türü için karakteristik olduğundan karışımdaki maddelerin nitel analizi bu dalga boyunda absorpsiyon yapıp yapmadıklarından faydalanarak gerçekleştirilir.

Atomik absorpsiyon spektrometrisi 70' ten fazla metal veya yarı-metalin nicel tayini için duyarlı bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon spektrometrisinin en önemli kısımları; analite özgü dalgaboyunda ışık yayan bir ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. AAS cihazının blok akış şeması [65].

Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları yayan ışın kaynaklarıdır. Bu kaynaktan atomlaştırıcı ortamına tek dalga boyulu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamından ilâve ışınların yayılması nedeniyle çok dalga boyulu ışınlar da oluşmaktadır. İdeal bir atomlaştırıcının emisyon yapmaması gerekirse de, bunun sağlanması pratik olarak pek mümkün değildir.

Absorpsiyon ölçmelerinde atomlaştırıcı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırıcı arasında konan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırıcıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırıcıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa

kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu sistemle çalışmaktadır.

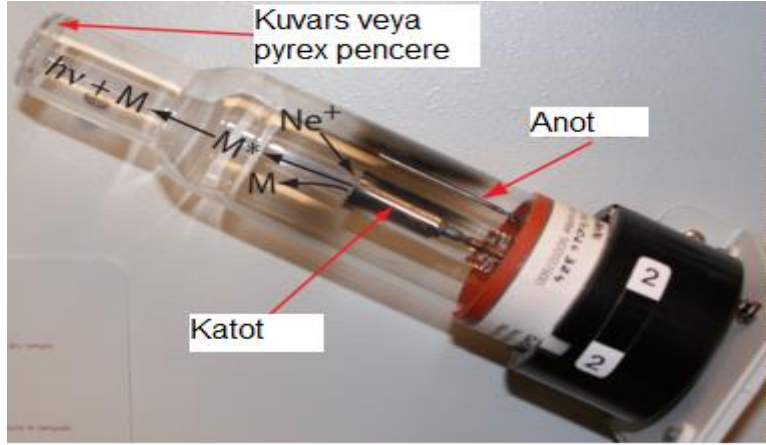
Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilerek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür [7].

Çalışmada kullanılan FAAS'nin hem ucuz hemde kolay kullanım avantajına karşın yeterli olmayan duyarlılığı genellikle zenginleştirme yöntemleri kullanılarak telafi edilmektedir. Ayrıca duyarlıkları yüksek olan yöntemlerde interferans (girişim) yapan türlerin sayısı ve etkisi daha da artabilmektedir. Örneğin; Grafit fırınlı Atomik Absorpsiyon spektrometrisinin (GF-AAS)'nin, duyarlığının FAAS' a göre daha yüksek olmasına karşın ciddi girişim problemleriyle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, girişim problemleri daha az olan Alevli-AAS'de duyarlığı arttıracak modifikasyonlar önemini korumaktadır. Yüksek duyarlığa sahip indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının ise hem kurulum hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır.

2.8.2. AAS’de Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon ölçmelerinde çeşitli ışın kaynakları kullanılmaktadır. Bunlardan aşağıda kısaca söz edilmiştir.

Oyuk Katot Lambaları AAS’ de yaygın olarak kullanılır. Bunlar düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır (Şekil 2.4). Lambadaki katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelten yapılmıştır [66].

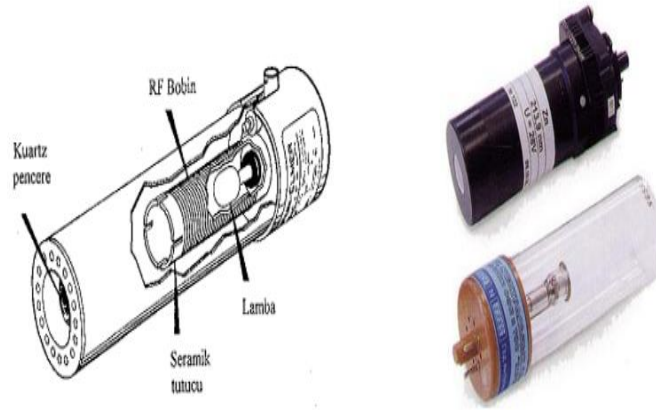


Şekil 2.4. Oyuk katot lambası

Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır. Atomlar, enerjili iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayarlar. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometriye yerleştirilmesi gerekir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayinlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşenlerden veya toz haline

getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [7].

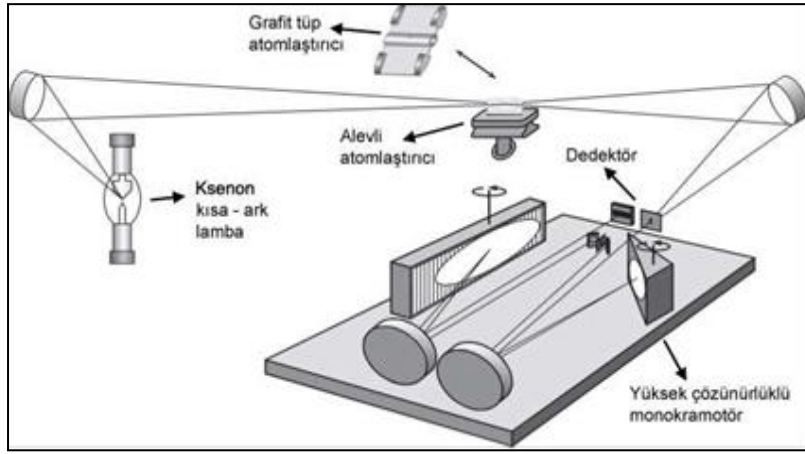
Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ışık şiddeti oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat yüksek; ısınma süresi kısa, kararlılığı iyi, vakum UV bölgede kullanılabilen lambalardır. Bunlarda şiddetli bir radyo-frekansı vardır veya mikro dalga ışınının sağladığı alan ile atomlar uyarılır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen eser element analizleri için elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası [67].

Sürekli ışın kaynakları son yıllarda oyuk katot lambalı (Line Source) AAS (LS FAAS)'lere bir seçenek olarak geliştirilmiştir. Tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı AAS (HR-CS FAAS) cihazlarında tayini mümkün olan tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanmakta ve böylece lamba maliyeti düşürülmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambası kullanılmaktadır (Şekil 2.6). Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmaktadır. Sahip olduğu detektör sistemiyle dalga boyuna/piksele karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0,3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenmekte ve böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler tespit edilebilmektedir [3]. Çok kısa zamanda oluşup bozulan bazı radyoaktif elementlerin

oyuk katot lambaları üretilmediğinden, bu tür elementlerin de tayini HR-CS FAAS ile mümkün olmaktadır. İzotop elementlerin karakteristik dalga boylarında analizler de mümkün olmaktadır. Bazı ekipmanlar kullanılarak 185-900 nm arasında moleküler absorpsiyon spektrumlarından fosfor, kükürt ve halojenler gibi metal dışı moleküllerin tayini gerçekleştirilebilir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinleri için en önemli problem kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması ve bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıydı. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Bu monokromatör 200 nm'de 2 pikometre çözünürlüğe sahip olduğundan analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) detektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS' de LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır [4].



Şekil 2.6. HR-CS AAS cihazının şematik gösterilişi [68].

2.8.3. AAS'de Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır [7].

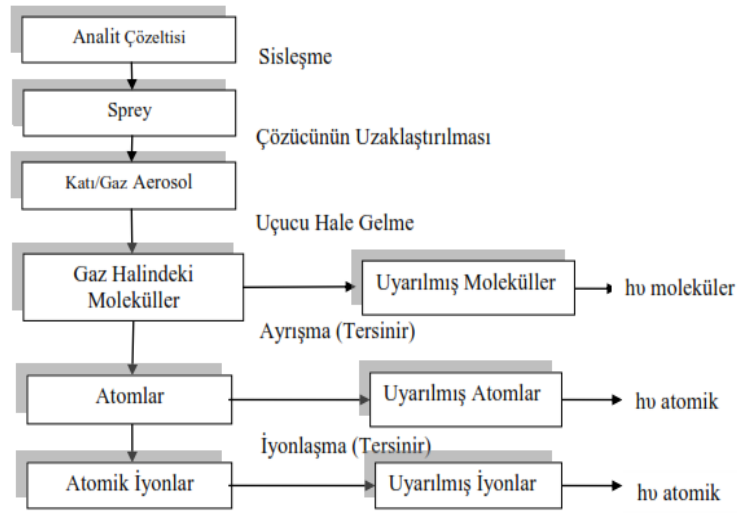
Atomlaştırıcının temel fonksiyonu, örnekteki analite ait molekül veya iyonlardan tayin edilecek elementin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik spektroskopik tekniklerde en güç ve en kritik işlemdir. Çünkü tayinin

duyarlılığı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. AAS' de üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan atomlaşma tekniği örneğin çözelti halinde alevde püskürtülmesidir [69]. Çözücünün buharlaşması ile oluşan gaz halindeki moleküller atomlarına ayrılmaya başlar. Bu bir denge tepkimesidir ve buna paralel olarak yürüyen birçok tepkime de söz konusu olduğundan alevdeki olaylar genellikle çok karmaşıktır [66].

Atomlaştırıcılar, genellikle alevli, elektrotermal, hidrür sistemli ve soğuk buhar sistemli olmak üzere dörde ayrılır.

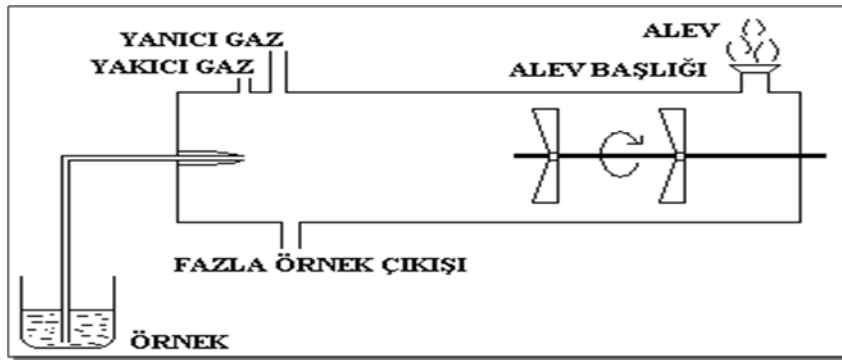
Alevli Atomlaştırıcı, alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi alevde havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Çözelti alevde püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.7' de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.

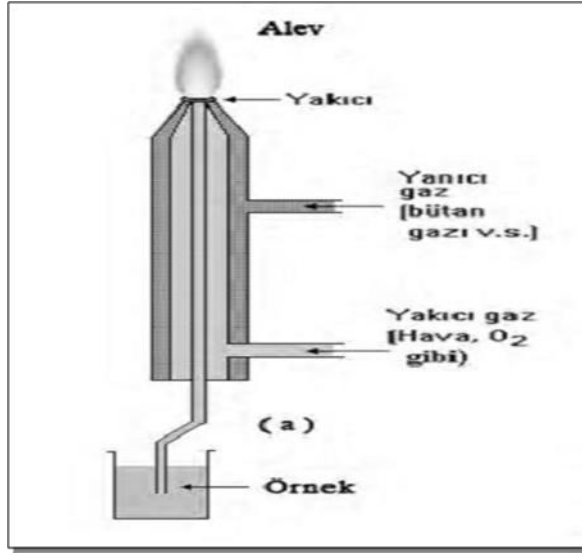


Şekil 2.7. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

Alevli AAS' de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır. Bunlar, Ön Karıştırmasız Yakıcılar ve Ön Karıştırmalı Yakıcılardır. Bunlardan ön karıştırmalı yakıcılar son zamanlarda üretilen cihazlarda en çok kullanıldığından ön karıştırmalı yakıcılar aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır. Ön karıştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 2.8 ve 2.9' da ön karıştırmalı ve ön karıştırmasız sistemin şeması görülmektedir.

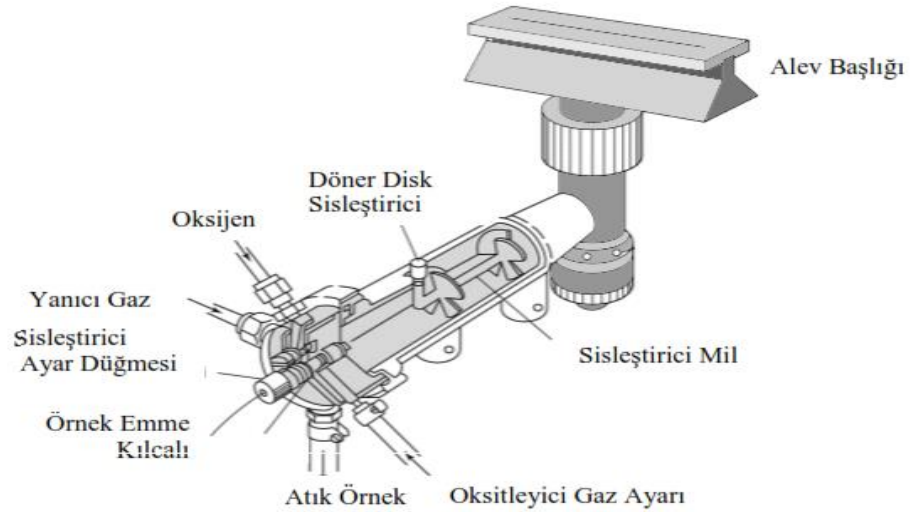


Şekil 2.8. AAS' de ön karıştırmalı alevli yakıcı



Şekil 2.9. AAS' de ön karıştırmaz alevli yakıcı

Şekil 2.8' de görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 2.10' daki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır



Şekil 2.10. AAS' de laminar akışlı başlık [67]

Alevli AAS’de hassas ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Bek alevlerinde yükseklik ve genişliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu nedenle tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözültideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için bekin dip kısmında, serbest atomların oluşumu ve yükseltgenmeleri geç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır. Alevi oluşturan gazların oranının da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir önemi vardır. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır [7].

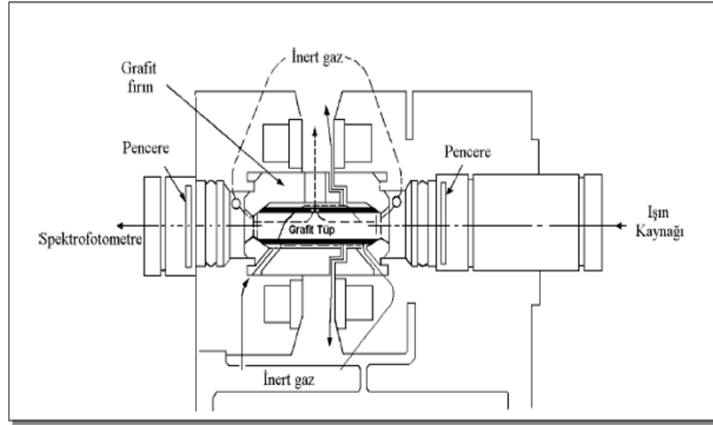
Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. AAS’ de kullanılan alevin özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

Elektrotermal atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcıların sakıncalarını gidermek amacıyla kullanılmaya başlamıştır. Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının alev taşınması, ön-karıştırmalı alev başlıklarında da yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa (10^{-4} s) olması gibi dezavantajlarını gidermek için 1970’li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 2.11).

Bunlarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olması dolayısıyla duyarlılık alevli yöntemlerden daha iyidir.



Şekil 2.11. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü [67].

Günümüzde en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar grafit fırınlardır. Bu fırınlar, genellikle 5–10 mm çapında, 20–30 mm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir görünümündedir. Elektrotermal atomlaştırıcılarda atomlaşma bir kaç ön basamaktan sonra gerçekleşir. Birkaç mikrolitre hacmindeki örnek elektrik akımıyla ısıtılan karbon, tantal veya iletken bir yüzey üzerinde düşük sıcaklıkta kurutulur (çözücü buharlaştırılır), sonra sıcaklık yükseltilerek örnek kül edilir. Küllendirmeden sonra mümkün olan en kısa sürede akım artırılarak sıcaklık atomlaşma sıcaklığına yükseltilir ve tayin elementinin serbest atomlarının oluşması sağlanır. Atomlaşma basamağı dışındaki tüm ısıtma basamaklarında grafit tüpün iç ve dış kısmından inert bir gaz geçirilerek tüpün yanması engellenir. Atomlaşma kademesinde inert gazın kesilmesinin sebebi; oluşan serbest atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmalarını sağlayarak duyarlılığı artırmaktır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların, grafit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre bir çok üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar;

-Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharlarının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlık alevli atomlaştırıcılara göre 10^2-10^5 kat daha yüksektir. Dolayısıyla alevli atomlaştırıcılarla $\mu\text{g mL}^{-1}$ seviyesinde tayin yapılırken elektrotermal atomlaştırıcılarla ng mL^{-1} seviyesinde tayin yapılır.

-Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır. Genellikle bir ölçüm için 5-50 μL kullanılmaktadır.

-Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur. Argon gazı vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar.

-Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve ısısız olarak daha iyi kontrol edilebilir.

-Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.

-Toksik maddelerle çalışıldığında, çok az örnek kullanıldığından, daha az toksik buhar oluşur.

-Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.

-Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.

-Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği bakımından uygundur.

Elektrotermal atomlaştırıcının bu üstünlüklerinin yanında aleve göre bazı yetersizlikleri de vardır:

-Analiz süresi daha uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süresi 15 saniyedir.

-Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.

-Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir.

-Kesinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi

değildir.

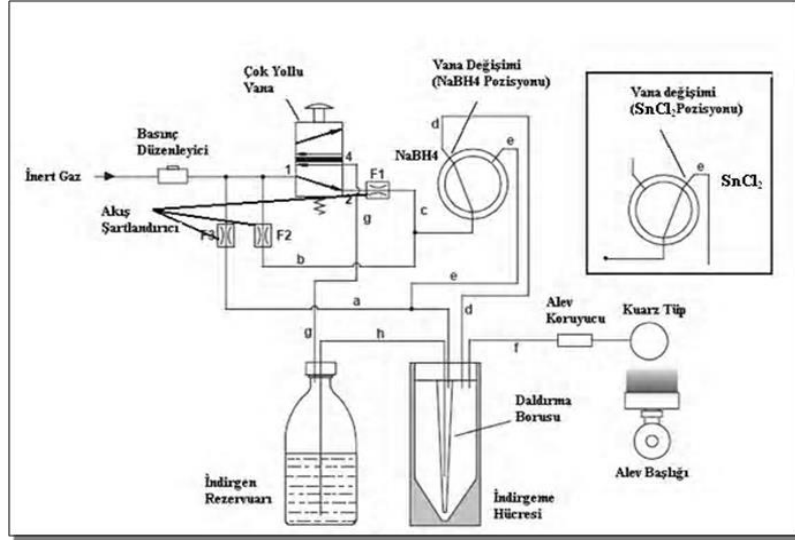
-Deneysel koşulların ayarlanması aleve göre daha zordur.

-Pahalıdır.

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar arsenik, kalay, selenyum, bizmut, germanyum ve kurşun gibi hidrürleri oluşturulabilen elementler için kullanılır. Bu yöntemde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile (NaBH_4 , Zn) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve aleve ya da ısıtılmış kuvars tüpe yollanır. Alevde girişimin çok olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir [67]. Bu sistemde sabit hızda akan numune çözeltisi yine sabit hızda akan tetrahidroborat ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazındaki metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya gönderilir. Sıvı ise atık kısımdan yer çekimiyle veya pompa yardımıyla atılır. Bu işlem bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 ile 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişimlerin tayini oldukça önemlidir. Aleve ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır. N_2 kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşabilir ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir [70, 71].

Soğuk buhar sistemli atomlaştırıcılar yalnızca cıva tayininde uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir. Cıva SnCl_2 ile elementel civaya indirgendiği yöntemde inert gaz yardımıyla cihazın optik yolu üzerinde yerleştirilmiş ve ısıtılmamış gözlem tüpüne taşınarak tayin edilir.

Hidrür oluşum tekniği ve soğuk buhar yönteminin temel akış şeması Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12. Hidrür oluşturma tekniği ve soğuk buhar tekniğinin akış şeması [72].

2.8.4. AAS'de Monokromatörler

Monokromatörler, ışık kaynağının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmada kullanılır. AAS' de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Monokromatör, genelde ışının girdiği bir aralık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış aralığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

2.8.5. AAS'de Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bunlar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizili bir seri dinot ve bir anottan oluşur. Katot kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır; monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır; bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektrik sinyaline çevrilmiş olur.

2.9. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİNDE GİRİŞİMLER

AAS' de nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapılır ve örneğin referans maddeye göre farklı her türlü davranışına girişim denir. Nedenlerine bağlı olarak girişimler kısaca aşağıda verilmiştir.

Kimyasal girişimler; analitin nicel olarak atomlaşmasını önleyen bileşik oluşumu şeklinde tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Biri analitin analiz sıcaklığında buharlaşmayan bileşiği oluşması veya oluşan analit atomlarının diğer atomlarla tepkime vererek absorpsiyon uygunluklarını kaybetmesi şeklinde oluşur. Pekçok kimyasal girişim alev sıcaklığı yükseltilerek, yakıt oksidant oranları değiştirilerek veya kimyasal girişime neden olan bileşenle daha kararlı bileşik oluşturacak bir madde de ortama eklenerek önlenebilir [73,74].

İyonlaşma Girişimleri; yüksek sıcaklıklarda analit elementinin bir miktar iyonlaşması, temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur ve duyarlılık azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Bu girişimler atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılarak veya örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi düşük (K, Li gibi) başka element eklenerek ortamdaki elektron miktarının artırılması yoluyla önlenebilir [73, 74].

Spektral Girişimler; ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Spektral girişimleri önlemek için analiz dalga boyundan farklı bir dalga boyunda çalışılabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir [75].

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, özgül ağırlığı ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olmasından kaynaklanabilir. Özellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülür; elektrotermal atomlaştırıcılarda sisleş-tirme olmadığından bu girişimler gözlenmez. Bu girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

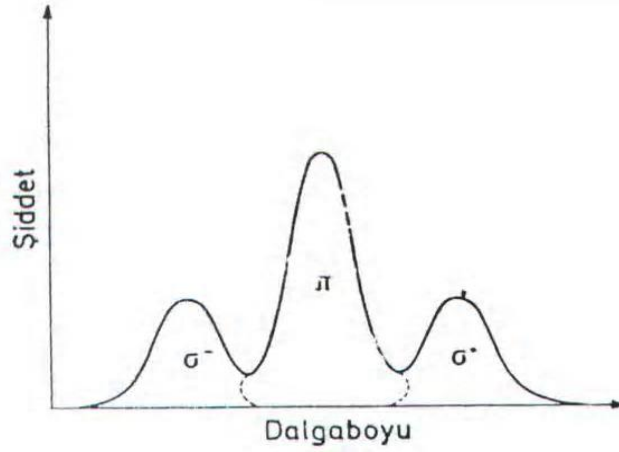
Zemin Girişimleri; moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması kaynaklıdır. İlkinde, çalışılan dalga boyunda atomlaştırıcıdaki ayrışmayan molekül ve radikallerin ışığı absorplamasıyla spesifik olmayan ışık kayıpları oluşur. Işın saçılması ise atomlaşma süresince oluşabilen küçük boyutlu taneciklerin (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçmaları şeklinde gerçekleşir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

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

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

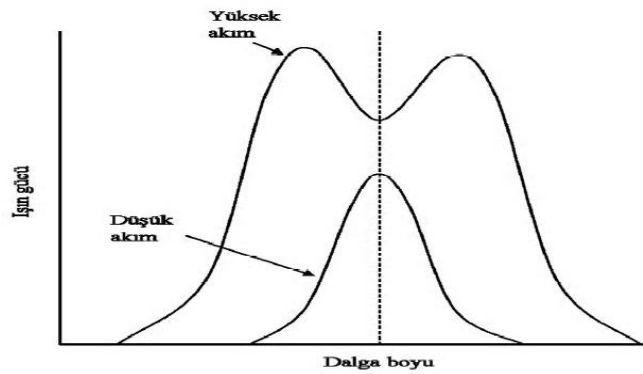
Zeeman Yöntemi: Manyetik alanda analite ait hatlar üç bileşene ayrılır. Birinci bileşen p-hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (s^+ ve s^- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (p'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. p ve s bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardarda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir p-bileşeni, bir s-bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. p-bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin

absorbansları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır. Şekil 2.13’ de Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin şekli verilmiştir.



Şekil 2.13. Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin gösterimi

Smith-Hieftje Yöntemi: OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır (Şekil 2.14). Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır.



Şekil 2.14 Emisyon hattının şekline akımın etkisi

2.10. ANALİZ YÖNTEMLERİNDE BAZI ANALİTİK KAVRAMLAR

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı kavramlar aşağıda kısaca açıklanmıştır [71].

2.10.1. Duyarlılık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır [67].

2.10.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk, mutlak hata ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir. Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata,

$$E = X_i - X_t \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir. Bağıl hata, genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart

sapmadır (σ). Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değeri olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}} \quad (2.5)$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değeri olmak üzere aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}} \quad (2.6)$$

2.10.3. Gözlenebilme Sınırları

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değeri için standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Çizelge 2.2'nin ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir [76].

2.10.4. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (LOQ), kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeri'dir. Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olması nedeniyle bu derişimlere pek güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değeri tayin sınırı olarak adlandırılır [75].

Çizelge 2.2. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng mL⁻¹)

Element	AAS	AAS	AES	AES	AFS
	Alev	Elektrotermal	Alev	ICP	Alev
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.2	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0,1	0.2	-
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02

2.10.5. Çalışma Aralığı

Ölçüm sinyalinin derişimle doğrusal olarak değiştii aralığa çalışma aralığı denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Çoğu yöntem için çalışma aralığı, tayin sınırı (LOQ) ile bükülmenin başladığı noktanın arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir [75].

2.11. AAS'DE NİCEL ANALİZ

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Örnek ve standartların absorbansları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra

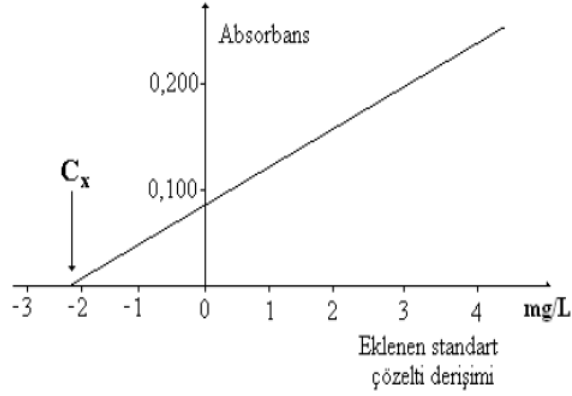
aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS'de örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla aşığıdaki iki farklı yöntemle ölçümler gerçekleştirilir.

2.11.1. Kalibrasyon Yöntemi

Bu yöntem için, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç farklı derişimde hazırlanmış standartların ölçülmesiyle, kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe geçirilir ve kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Bu yöntemin üstünlüğü aynı zamanda çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesidir.

2.11.2. Standart İlave Yöntemi

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır. Ölçüm değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi orijin doğrultusunda uzatılır; dikey eksenini kestiği noktanın değeri analitin çözeltideki derişimini verir. (Şekil 2.15) [71].



Şekil 2.15. Standart katma eğrisi için grafik örneği [71].

2.12. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi

SEM' de (Scanning electron microscopy) görüntü oluşturma örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansması ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar [77].

Elektron-malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları ve işlevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

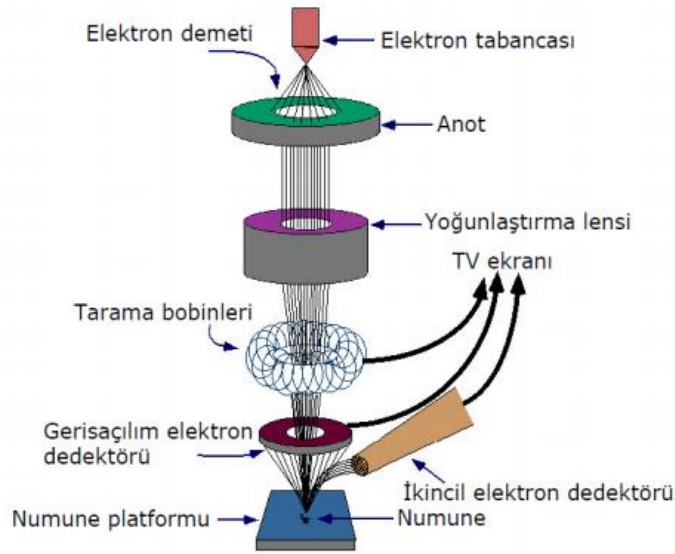
Katot ışınması: Malzeme atomlarının değerlik (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

Birincil geri saçılan elektronlar: Elektron demetine ait elektronlardır, malzeme atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlardır, malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir.

Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1–40 kV civarında değişebilir (Şekil 2.16). Elektron kaynağından çıkan elektron demeti bir takım manyetik

merceklerden geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemenin bir takım elektronlar çıkar. Bu tür malzemenin çıkan elektronlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür. Böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi edinilir.



Şekil 2.16. Taramalı elektron mikroskop kolunu şematik gösterimi [78].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. CİHAZLAR VE MALZEMELER

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Çalışmada metal tayinleri Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Aletsel parametreler cihazların katalogunda verilen değerlere ayarlanmış; en yüksek analit sinyalinin elde edilebilmesi için alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği araştırılmıştır.



Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı

3.1.2. FT-IR Spektrometrisi ve Elementel Analiz Cihazı

İnfrared (IR) analizleri Perkin-Elmer Spectrum One Fourier transform (ACVS) ve Model Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer, Thermo Scientific (RrBB) cihazıyla yapılmıştır. Elementel analiz ise LECO CHNS 932 Elemental Analyzer (ACVS) ve FLASH 200 CHNS/O Analyzers, Thermo Scientific (RrBB) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.3. SEM cihazı

SEM görüntüleri, SEM/EDX (JEOL/JSM-6510 LV marka (ACVS) ve Model–JSM-7600F (RrBB) marka SEM ile alınmıştır.

3.1.4. pH Metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için, HANNA marka HI 2211 model dijital pH metre kullanılmıştır.

3.1.5. Cam Kolonlar

Çözelti haznesi olarak hacmi 250 mL olan çözelti tankı ve cam kolonlar olarak iç çapı 10 mm olan 15 cm uzunluğunda kolonlar kullanılmıştır.

3.2. KİMYASAL MADDELER

Deneylerde ultra saf su (18,3 MΩ.cm) kullanılmıştır.

3.2.1. Gümüş Stok Çözeltisi

Bu çalışmada, gümüş stok çözeltisi (1000 mg L⁻¹) (Merck) kullanılmıştır. 50 ve 10 mg L⁻¹'lik standart çözeltiler bu çözeltinin 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

3.2.2. Vanadyum Stok Çözeltisi

Bu çalışmada, vanadyum stok çözeltisi Vanadyum (IV) Oksi Sülfat Penta Hidrat (VOSO₄.5H₂O) (1000 mg L⁻¹) (Merck) kullanılmıştır. 50 ve 10 mg L⁻¹'lik standart çözeltiler bu çözeltinin 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

3.2.3. Standart Metal Çözeltileri

Bu çalışmada, kullanılan diğer metallerin (In^{3+} , Cd^{2+} , Be^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) standart çözeltileri, 1000 mg L^{-1} derişime sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

3.2.4. Sodyum Stok Çözeltisi

$4,6202 \text{ g NaNO}_3$ (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile çözülerek 250 mL 'ye seyreltildi. $1000, 500, 50$ ve 5 mg L^{-1} 'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.5. Potasyum Stok Çözeltisi

$3,2403 \text{ g KNO}_3$ (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile çözülerek 250 mL 'ye seyreltildi. $1000, 500, 50$ ve 5 mg L^{-1} 'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.6. Magnezyum Stok Çözeltisi

$2,6379 \text{ g Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile çözülerek 250 mL 'ye seyreltildi. $500, 100, 50, 5$ ve 1 mg L^{-1} 'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.7. Kalsiyum Stok Çözeltisi

$1,4759 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile çözülerek 250 mL 'ye seyreltildi. $500, 100, 50, 25, 5$ ve 1 mg L^{-1} 'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.8. Amonyak Çözeltisi

Yoğunluğu $0,91 \text{ g mL}^{-1}$ olan % 25'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 0,75 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlamak suretiyle $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ amonyak çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.9. Hidroklorik Asit Çözeltisi

Yoğunluğu $1,19 \text{ g mL}^{-1}$ olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 82,9 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlamak suretiyle 4 mol L^{-1} hidroklorik asit çözeltisi hazırlanmıştır. $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ve $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 'lik Hidroklorik asit çözeltileri bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.10. Nitrik Asit Çözeltisi

Yoğunluğu $1,39 \text{ g mL}^{-1}$ olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 69,7 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlamak suretiyle 4 mol L^{-1} Nitrik asit çözeltisi hazırlanmıştır. $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ve $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 'lik nitrik asit çözeltileri bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.11. Hidrojen Peroksit Çözeltisi

Yoğunluğu $1,11 \text{ g mL}^{-1}$ olan % 30'luk (m/m) hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanılmıştır.

3.2.12. Perklorik Asit Çözeltisi

Yoğunluğu $1,53 \text{ g mL}^{-1}$ olan % 60'lık (m/m) hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanılmıştır.

3.2.13. Etanol

Çalışmalarda susuz (mutlak) etanol (Merck) kullanılmıştır.

3.3. ÖRNEK TEMİNİ VE HAZIRLANMASI

3.3.1. Örneklerin Temini

Şehir şebeke suyu Ahi Evran Üniversitesindeki araştırma laboratuvarından ve şehirin çeşitli bölgelerinden temin edilmiştir. Hazır su örnekleri, maden suları, gıda örnekleri (nane, reyhan, pirinç, bulgur vs.) Kırşehir'deki marketlerden, serum örnekleri ise Ahi Evran Üniversitesi Eğitim ve Araştırma Hastanesi Biyokimya Laboratuvarındaki serum havuzundan temin edilmiştir.

3.3.2. Su Örneklerinin Analizi

Su örnekleri membran filtrelerden (Millipore, pore size 0,45 µm) geçirilmiştir. Ölçülü kaplara uygun hacimde alınan su örneklerine belirlenen miktarda, çalışılacak pH değerini sağlayacak miktarda tampon çözelti ve bilinen miktarda analit ilaveleri yapılmış; elde edilen karışıma belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Gıda ve Serum Örneklerinin Analizi

Örneklerin çözünürleştirilmesi mikro dalga fırında basınca ve sıcaklığa dayanıklı vida kapaklı PTFE (politetrafloretillen)'den imal edilmiş 100 mL hacimli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Serum (6-8 mL) ve gıda örneklerinin her birinden 0,3 g alınarak PTFE kaplara konuldu; üzerlerine 5 mL derişik HNO₃ (65 %(m/m)) çözeltisi, 2 mL derişik HClO₄ (60 % (m/m)) çözeltisi ve 1 mL derişik H₂O₂ (30 %(m/m)) çözeltisi eklendikten sonra 30 dk bekletildi. PTFE kapların sızdırmaz kapakları kapatıldıktan sonra mikro dalga çözünürleştirme işlemlerine tabi tutuldu; mikro dalga fırında parçalama programı 250 W, 5 min; 800 W, 10 min ve 450 W, 5 min olacak şekilde uygulandı. PTFE kaplar oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kapakları dikkatlice açılmış; elde edilen berrak karışım (çözünmeyen örneklere tekrar mikrodalga çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır) 100 mL hacimli beherlere aktarılarak fazla asitleri buharlaştırılmıştır. Kalıntıya bir miktar deiyonize su

eklendikten sonra yeterli miktarda tampon çözelti eklenmiştir. pH'sı çalışma pH'sına ayarlanan karışımın son hacmi deiyonize suyla 50 mL'ye tamamlanmış ve belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4. ADSORBANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Çalışma kapsamında Ag(I) ve V(IV)' ün zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere iki yeni adsorban ACVS ve RrBB kullanılmıştır.

3.4. 1. ACVS Sentezi ve Karakterizasyonu

Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Memet ERDEM ve ekibinin sentezleyerek karakterize ettiği aktif karbonun hazırlanması ve karakterizasyonu aşağıda verilmiştir.

Çalışmada kurutulmuş ve toz haline getirilmiş asma dallarının, $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ACVS kullanılmıştır. Aktif karbon 40 g /30 g (asma dalı/ $ZnCl_2$) ağırlık oranında çinko klorürle aktive edilen örneklerin 700 °C'de piroliziyle hazırlanmıştır.

Elde edilen aktif karbonun $1649 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ BET yüzey alanı, $0,842 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ toplam gözenek hacimli olduğu ayrıca % 89,65 karbon içerdiği ve pH_{pzc} değerinin 4,8 olduğu bildirilmiştir.

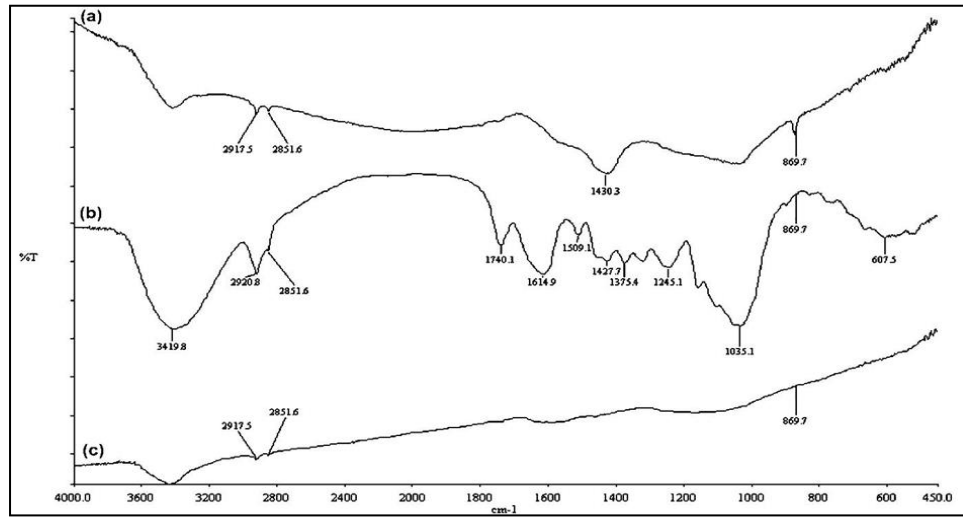
Aktif karbonun yüzeyde adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla iyot sayısı 1276 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm bu asidik grupları farklı bazlarla nötrale ederek tespit etmiştir. Bu titrasyon metodu [79] ile asidik gruplar sırasıyla 0,0484, 0,1082, 0,095 ve 0,02367 meq g^{-1} olarak belirlenmiştir. Aktif karbona yapılan Boehm' titrasyonu ile önemli oranda

asidik yüzey fonksiyonel gruplara sahip olduğu aynı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Özellikle karboksilik grupların varlığı, Boehm titrasyonu ile elde edilen değerlerle de uyum sağlamaktadır.

Orijinal haldeki ve işlem görmüş asma dalı numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, fonksiyonel grupların absorptans (veya transmittans) değerleri belirlenmiştir.

ACVS FT-IR spektrumu Şekil 3.2’de, elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1’de ve 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir.



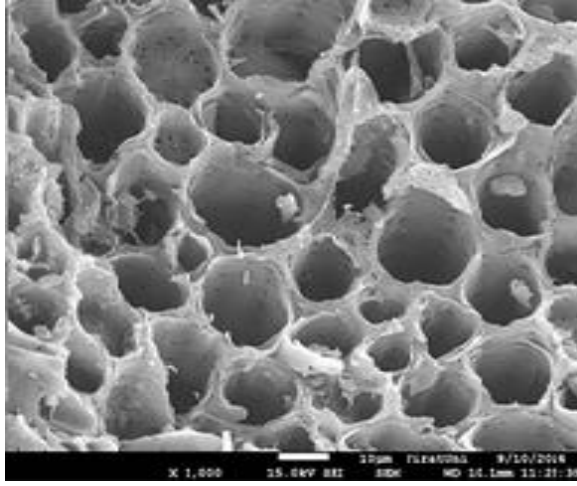
Şekil 3.2. ACVS FT-IR spektrumu

Şekil 3.2’ de verilen ACVS’nin FT-IR spektrumunda a) 700°C’ deki aktif karbon b) ham asma dalı c) ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon, her üç numunede de 3400 cm⁻¹’de görülen pikler, O-H yapısının göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını göstermektedir. 2850cm⁻¹-2920 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H yapısını, 1740 cm⁻¹’ deki pikler de C=O yapısını, 1614 cm⁻¹ C=C, 1510 cm⁻¹ C-C yapısını göstermektedir. 600 cm⁻¹-870 cm⁻¹ iki bantta yapının aromatik halka yapısının olduğunu gösterir.

Çizelge 3.1.ACVS' nin elementel analiz sonuçları

C : 89,65 N: 1,58 H: 0,71 S: 0,062 O: 8,00

Çizelge 3.1' de verilen elementel analiz sonuçlarına göre literatürdeki aktif karbon değerleri ile karşılaştırıldığında kaliteli olarak kabul edilebilir.



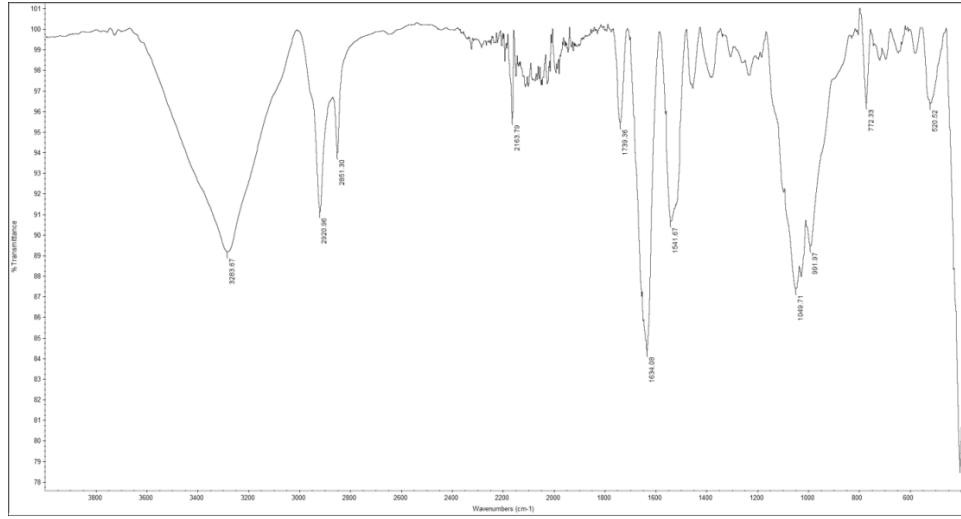
Şekil 3.3. ACVS' nin 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü

Şekil 3.3' deki ACVS' nin SEM görüntüsündeki kanallar, boşluklar ve büyük dış yüzey çatlakları, yeterli gözenek büyüklüğü, geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olması ile yüksek adsorpsiyon özelliği göstermiştir.

3.4.2. RrBB Sentezi ve Karakterizasyonu

Rhodococcus ruber'in JCM 0205(JCM, Japanese Collection of Microorganisms) tek koloni izolatları GYEA (glucose yeast extract agar) plakları üzerinde 30°C'de 72 saat boyunca geliştirilmiştir. Bu kültürler daha sonra 2 L lik flasklarda 500 mL' lik steril mineral tuzlu ortama inoküle edilmiş, daha sonra 160 rpm hızda 30 °C'de orbital çalkalayıcıda inkübe edilmiştir. Hücrelerden elde edilen logaritmik fazdaki ürünler 9000 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiş. Hücreler -70 °C'de freeze dry sisteminde dondurularak kurutulmuş ve 4 °C saklanmıştır [80].

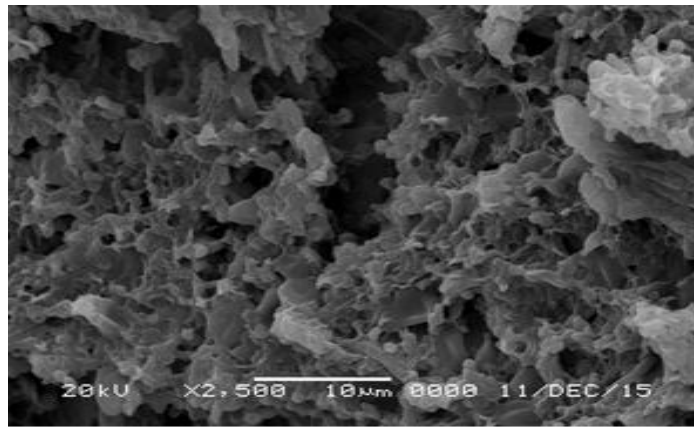
RrBB 'nin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, FT IR spektrumu Şekil 3.4' de verilmiştir.



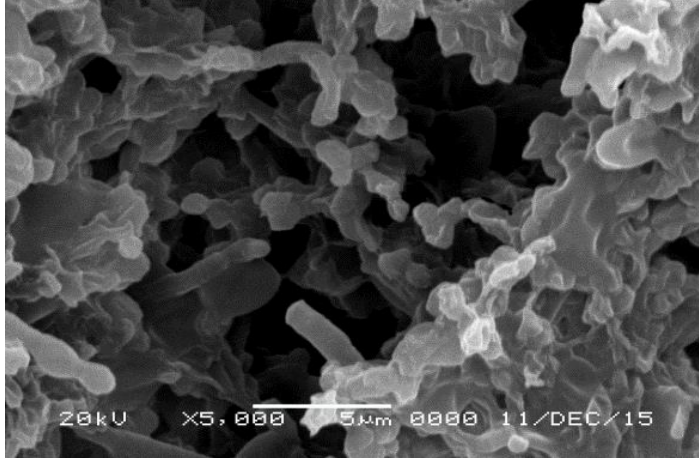
Şekil 3.4. RrBB FT-IR spektrumu

Şekil 3.4 ' de verilen RrBB 'in FT-IR spektrumunda 3283 cm^{-1} 'de görülen pikler, O-H yapısının göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını göstermektedir. 2920 cm^{-1} C-H yapısını ve 1634 cm^{-1} C=C, 1510 cm^{-1} C-C yapısını göstermektedir. $600\text{ cm}^{-1} - 870\text{ cm}^{-1}$ iki bantta yapının aromatik halka yapısının olduğunu gösterir.

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6' da RrBB ürünün farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.5. RrBB 'nin 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.6. RrBB ‘nin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekil 3.5 ve 3.6’ daki SEM görüntülerinde RrBB’nin yüzeyinin düzensiz, gözenekli ve gözenekli yapısının nispeten büyük bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir ve bu yüzey özelliği ile yüksek adsorpsiyon özelliği gösterdiği söylenebilir.

3.5. SPE İLE ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ

Tezin amacına yönelik olarak sentezlenen ACVS’nin ve RrBB ‘in Ag (I) ve V(IV) zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayırma/zenginleştirme işlemlerinde kolon tekniği kullanılmıştır. Çalışmada en uygun koşulları belirlemek amacıyla; örnek çözeltisinin pH’sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi ve adsorbanların kapasiteleri araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla ve belgeli referans madde (NIST SRM 1640a trace elements in water) kullanılarak kontrol edilmiş ve yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır.

3.5.1. Kolonun Hazırlanması

Çalışmalar da 15 cm uzunluğunda, 10 mm çaplı, musluklu ve 250 mL hacimli çözelti tankına sahip cam kolonlar kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

Safsızlıklardan arındırılmış ve sabit tartıma getirilmiş aktif karbon ve kurutulmuş bakteri biyokütlesi (0,3 g, ACVS ve RrBB) alt ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara aktarılmıştır. Kolon dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için dolgu malzemesinin üstüne cam pamuğu yerleştirilmiştir. Her bir kullanımdan önce kolon, yaklaşık 10'ar mL 2 mol L⁻¹ HCl ve 2 mol L⁻¹ HNO₃ asit çözeltileri ve suyla yıkandıktan sonra, deneysel olarak belirlenen en uygun pH değerine ayarlı blank çözeltisi ile muamele edilerek şartlandırılmıştır.

Hazırlanan model çözeltiler, belirlenen en uygun akış hızlarında peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiş; kolon 10 mL saf suyla yıkandıktan sonra, kolonda tutunan türler, uygun geri kazanma çözeltisi ile alınarak HR CS-FAAS ile tayin edilmiştir.

3.5.2. Model Çözeltilerle En Uygun Deneysel Koşulların Belirlenmesi

Çalışmalarımızda en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için, analit iyonlarını içeren çözelti ve yeterli miktarda tampon çözelti balona eklenmiştir. Daha sonra son hacim 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanmıştır. Model çözeltinin pH'ını 3 ile 9 arasındaki değerlere

ayarlamak için sodyum asetat-asetik asit, sodyum monohidrojen fosfat-potasyum dihidrojen fosfat ve amonyum klorür-amonyak tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Çalışmada hazırlanan zenginleştirme kolonlarında analit iyonlarının geri kazanılmasında en iyi çalışma koşullarının ve performans faktörlerinin belirlenmesi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Analit Geri Kazanma Verimine Model Çözelti pH'ının Etkisi

Farklı pH değerlerinde hazırlanmış model çözeltiler en uygun akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. Her bir pH değerinde analit iyonlarının yüzde geri kazanma verimi tespit edilip çözelti pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) elde edildiği pH değerleri en uygun pH değeri olarak değerlendirilmiştir.

3.5.4. Analit Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin Etkisi

Zenginleştirme işlemlerinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin uygun bir çözücü ile geri alınması gerekir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklı olduğundan en yüksek geri kazanma için inorganik asitler (HNO₃, HCl, HClO₄ ve H₂SO₄ gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır. Analitik değerlendirme için kabul edilebilen geri kazanma değerlerini (\geq %95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri deneylerin diğer aşamalarında kullanılmıştır.

3.5.5. Analit Geri Kazanma Verimine Model Çözelti Akış Hızının Etkisi

Belirlenen en uygun pH değerlerine ayarlanmış model çözeltiler, peristaltik pompa vasıtasıyla farklı akış hızlarında kolondan geçirilerek analit iyonlarının geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Akış hızlarına karşı geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) elde edildiği akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlenmiştir.

3.5.6. Analit Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi

Uygulanabilir en yüksek örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, aynı miktarda analit içeren farklı hacimlerdeki en uygun pH değerine ayarlı model çözeltiler en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Analit iyonları en uygun geri alma çözeltileri ile geri alındıktan sonra model çözelti hacmine karşı analit iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek, analit iyonlarının % 95 geri kazanma verimine takabül eden model çözelti hacmi en yüksek örnek hacmi olarak kabul edilmiştir.

En yüksek örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltilerinin hacmine oranı zenginleştirme faktörü (ZF) olarak değerlendirilmiştir.

3.5.7. Analit Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi

Hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanların farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarları belirlenmiştir.

3.5.8. Analit Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

Kimyasal analizlerde en önemli aşama analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmamasının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} vb.) farklı derişimlerde ilave edilmesiyle araştırılmıştır.

3.5.9. Adsorbsiyon Kapasitesi ve Adsorbsiyon Modelleri

Bir ortamda bulunan türlerin bir adsorban tarafından hangi miktarlara kadar adsorblanabileceğinin değerlendirmek için adsorban kapasitesilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, beş temel kabul üzerine kurulmuş basit ve fiziksel bir adsorpsiyondur. Bu kabuller şu şekilde sıralanabilir;

-Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir.

-Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dentedir, yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, adsorbant yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

-Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbant yüzeyiyle orantılıdır.

-Adsorbant yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için eşit çekim gücüne sahiptir.

-Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.

Langmuir izotermi (Langmuir, 1916), Adsorpsiyon verimi adsorplanan türün (adsorbat) başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon hızı adsorbat derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır.

Doğrusallaştırılmış Langmuir denklemi aşağıdaki gibi verilebilir;

$$C_e/q_e = C_e/q_{max} + 1/K_L q_{max} \quad (3.1)$$

Burada;

C_e : Denge durumunda, çözeltideki analit derişimi ($mg L^{-1}$),

q_e : Denge durumunda, birim adsorbant üzerine adsorplanan analit miktarı ($mg g^{-1}$),

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($mg g^{-1}$),

K_L : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit ($L g^{-1}$).

Ce'ye karşılık Ce/qe değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle eğimi $1/q_{\max}$ ve kesim noktası $1/K_L q_{\max}$ olan bir doğru elde edilir. Buradan istenen değerler hesaplanır.

Katı faz maddelerinin adsorpsiyon kapasiteleri kesikli yöntemle belirlenmiştir. Bu amaç için, belirlenen en uygun şartlarda 100-400 mg adsorban çeşitli derişimlerde analit iyonlarını içeren 100 mL'lik model çözeltilerle eklendi. Karışım oda şartlarında 150 rpm'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltilerden 5-10 mL alınıp gerekli seyreltmelerden sonra HR CS-FAAS ile analiz edilmiştir. Langmuir denklemlerine göre elde eden grafiklerden analitler için adsorbanların q_{\max} ve K_L değerleri hesaplanmıştır.

3.5.10. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)

Belirlenen en uygun deney şartlarında; çalışma grafiğinin doğrusal olduğu aralık, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlı ölçümleri bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklere bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle ve standart referans madde NIST SRM 1640a (Trace Elements in Natural Water) kullanılarak sınanmıştır. Yöntemin kesinliğinde aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir dizi (10) model çözelti, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma verimi (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) bulunmuştur.

Yöntemlerin LOD ve LOQ değerleri, blank çözelti (N=15) ölçümlerinin standart sapma (σ) değerlerinin sırasıyla 3 ve 10 katı alınarak [$3\sigma/(m \times ZF)$] ve [$10\sigma/(m \times ZF)$] eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Burada; m zenginleştirme yapılmaksızın standart çözeltiler için hazırlanan kalibrasyon eğrisinin eğimini, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

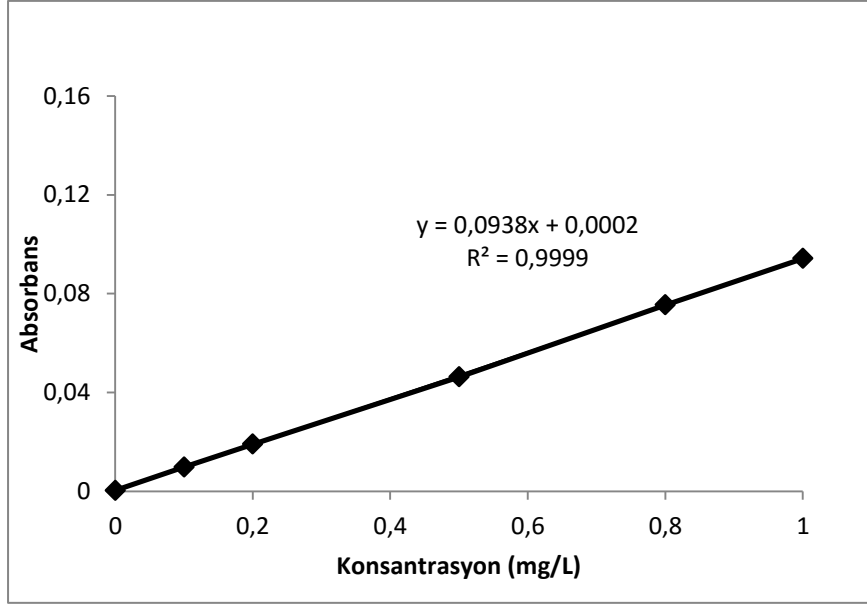
4.1. ACVS DOLGULU KOLON SİSTEMİNDE GERİ KAZANMA

Ag(I) ve V(IV)'ün HR-CS AAS ile tayini çalışmalarında kullanılan değişkenler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

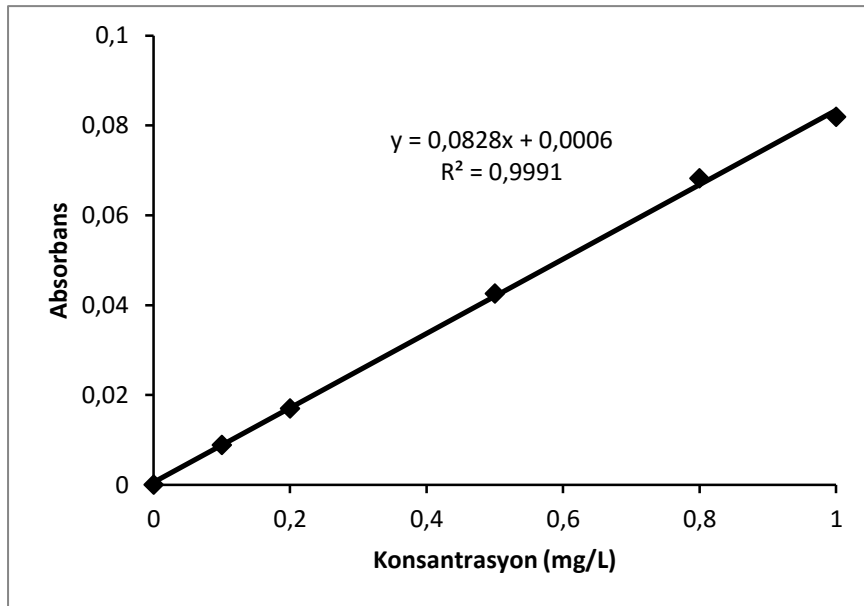
Çizelge 4.1. Ag(I) ve V(IV)'ün HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri		
Değişkenler	Ag(I)	V(IV)
Dalga boyu, nm	328,068	318,398
N ₂ O-C ₂ H ₂ akış hızı, L/h	0	230
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L/h	50	50
Alev başlığı yüksekliği, mm	5	6
Değerlendirme pikselleri,pm	3	3
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli	Eş zamanlı ve sürekli

4.1.1. Ag(I) ve V(IV) Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi

Çalışmalarda 1000 mg L⁻¹ derişime sahip Ag(I) ve V(IV) stok standart çözeltileri kullanılmış, gerekli miktarları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile 0,1 - 0,2 - 0,5 - 0,8 - 1,0 mg L⁻¹ ye uygun hacimlere tamamlanarak kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Şekil 4.1 ve 4.2).



Şekil 4.1. Ag(I) tayini için kalibrasyon grafiği



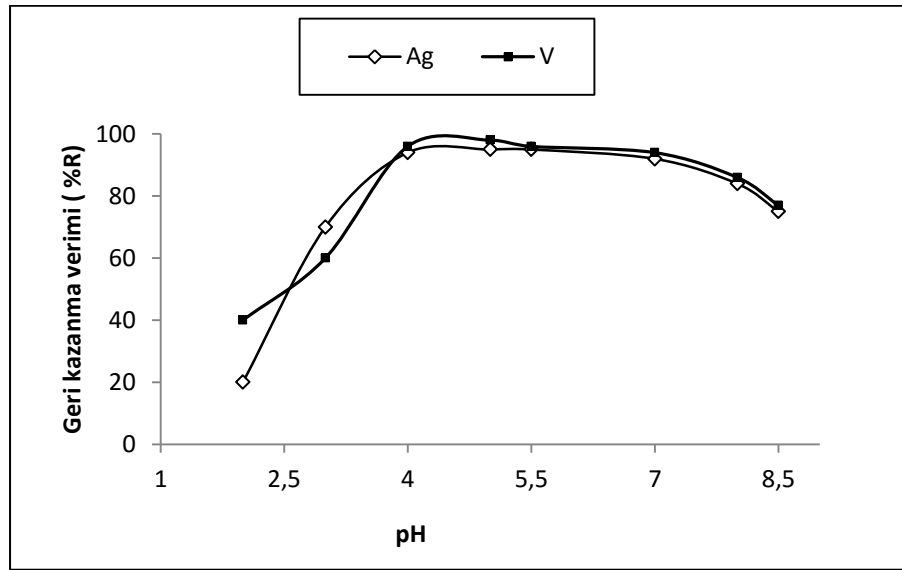
Şekil 4.2. V(IV) tayini için kalibrasyon grafiği

4.1.2. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi

Ag(I) ve V(IV)'ün geri kazanma verimine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla ilk olarak pH faktörü değerlendirilmiştir. En uygun pH aralığını belirleyebilmek için kolonlar sırasıyla pH 2, 3, 4, 5,5; 6, 7 ve 8, 8,5'e seyreltik KOH, NH₃ ve/veya seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. Devamında, 0,2

$\mu\text{g mL}^{-1}$ 50 mL Ag(I) ve V(IV) çözeltileri hazırlanıp, hazırlanan bu çözeltiler de sırasıyla pH 2, 3, 4, 5,5; 6, 7 ve 8, 8,5'e ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti akış hızı 2 mL min^{-1} ye ayarlanarak kolondan süzülmesi sağlanmıştır.

İlk sonuçlara göre, geri kazanma verimlerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin pH ile değişimi

Sonuçlardan en iyi geri kazanma (>%95) pH 4,0-5,5' de olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar pH 4,0' de yapılmıştır.

4.1.3 Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi

Ag(I) ve V(IV)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin etkisini belirlemek amacıyla HCl ve HNO₃ çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimine geri alma çözeltilisinin cinsi, hacmi ve derişiminin etkisi

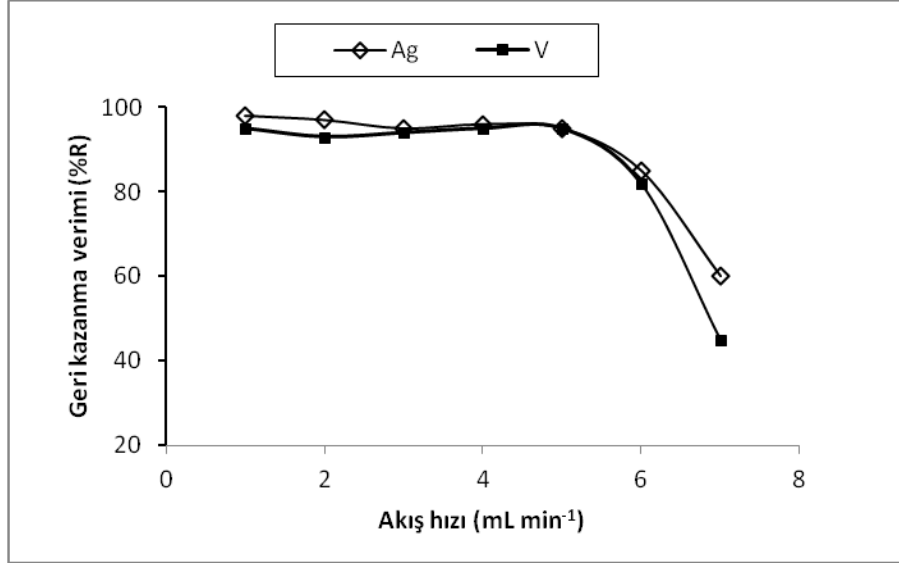
Geri alma çözeltileri	Ag(I)	V(IV)
	Geri kazanma verimi ^a , %	Geri kazanma verimi ^a , %
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	91±2	87±3
2 mol L ⁻¹ HCl, 5mL	90±2	89±2
4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 5 mL	98±1	96±2
4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 10mL	95±2	94±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	93±2	86±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	89±2	90±2

^a Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Çizelgedeki sonuçlara göre, 5 mL (4 mol L⁻¹ HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃(1/1: v/v)) çözeltilisinin Ag(I) ve V(IV)'ün geri kazanması için yeterli ve en uygun olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanma > %95). En uygun geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 5 mL (4 mol L⁻¹ HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃ (1/1: v/v)) kullanılmıştır.

4.1.4. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

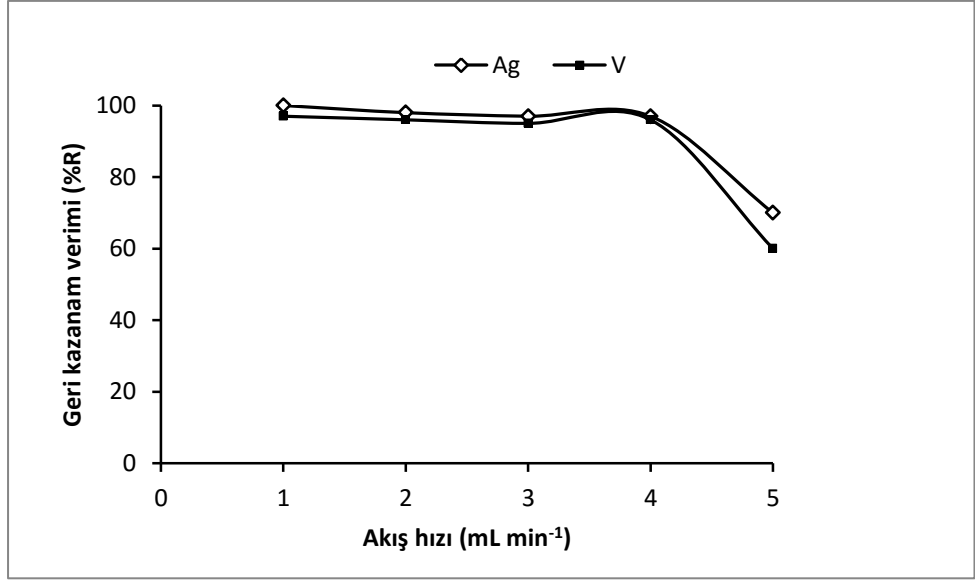
Ag(I) ve V(IV)'ün geri kazanma verimine örnek çözeltilisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelenmiştir. Ag(I) ve V(IV) model çözeltisi kolondan 1-7 mL min⁻¹'lık akış hızlarında geçirilmiştir. En uygun akış hızı olarak 5 mL min⁻¹ bulunmuştur (Geri kazanma verimi > %95) (Şekil 4.4). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Bundan sonraki deneylerde 5 mL min⁻¹ akış hızı kullanılmış; geri alma çözeltilisinin akış hızı da 1 mL min⁻¹ olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin çözeltinin akış hızı ile değişimi

4.1.5. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

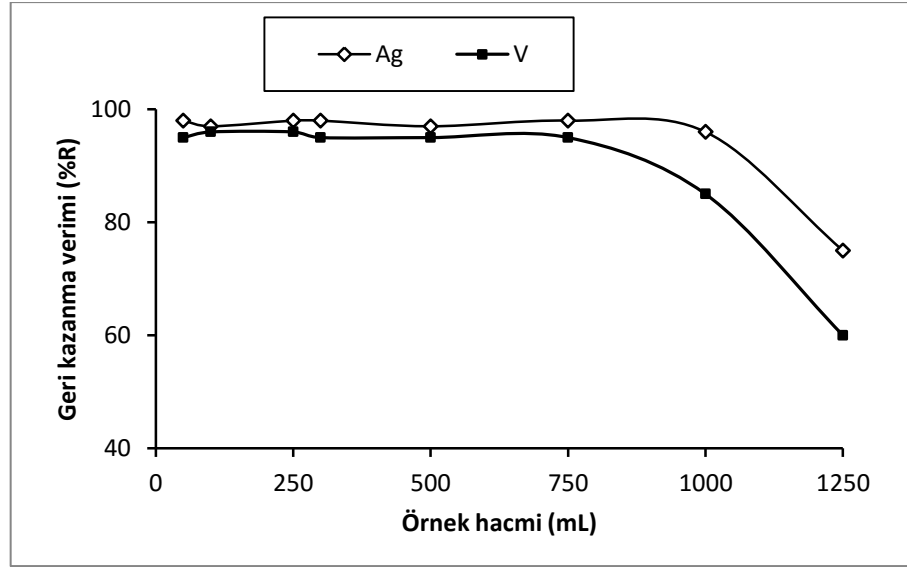
Ag(I) ve V(IV)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelenmiştir. Geri alma çözeltisi 1-5 mL min⁻¹'lık akış hızlarında geçirilmiş ve en uygun geri alma çözeltisi akış hızının 4 mL min⁻¹'lık olmasına karar verilmiş; daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur (Şekil 4.5). Bundan sonraki deneylerde geri alma çözeltisi 4 mL min⁻¹ akış hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerinin geri alma çözeltisinin akış hızı ile değişimi

4.1.6. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Örnek Hacmi (Derişim) Etkisi

Uygulanabilir en yüksek çözelti örnek hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırılmıştır. Sırasıyla 0,2; 0,1, 0,04; 0,02; 0,013 ve 0,001 ve 0,008 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ag(I) ve V(IV)'ün içeriğine karşılık gelen 50, 100, 250, 500, 750, 1000 ve 1250 mL örnek çözelti karışımı belirlenen uygun koşullarda (pH, akış hızı v.b.) kolonlardan geçirilmiştir (Şekil 4.6).

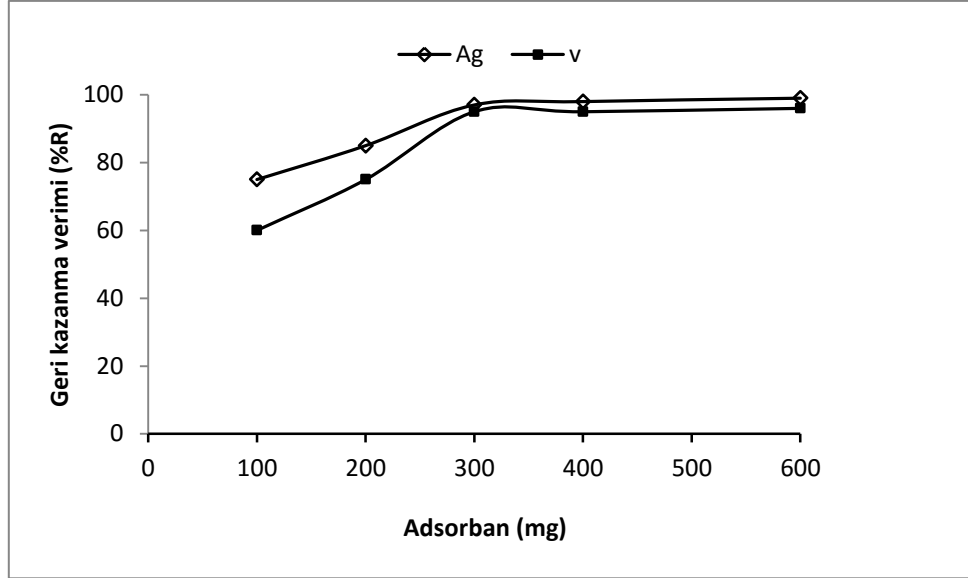


Şekil 4.6. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerine çözelti hacminin etkisi

Deneyle sonuçunda nicel olarak (Geri kazanma > %95) geri kazanmanın olduğu örnek hacimleri Ag(I) için 1000 mL ve V(IV) için 750 mL olarak belirlenmiştir. Kolona tutulan analit iyonları 5 mL en uygun geri alım çözeltisi ile geri alınarak zenginleştirme faktörü Ag(I) için 200 ve V(IV) için 150 olarak hesaplanmıştır.

4.1.7. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarı Etkisi

Hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanların farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri Şekil 4.7' de grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarı 0,3 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimlerinin adsorban miktarı ile değişimi

4.1.8. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi (Girişim Etkisi)

Kimyasal analizlerde en önemli aşama analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmasının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} vb.) farklı derişimlerde ilave edilmesiyle araştırılmıştır. Farklı derişimde yabancı iyonları içeren model çözeltiler kolondan geçirilerek analit iyonların geri kazanma verimleri hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiştir. Bu sonuçlardan katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak ACVS kullanılan çalışmada, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarının 5 mg L^{-1} 'ye, In^{3+} , Be^{2+} , Cd^{2+} 10 mg L^{-1} , Fe^{3+} iyonlarının 50 mg L^{-1} 'ye, Mg^{2+} iyonlarının 200 mg L^{-1} 'ye, Ca^{2+} iyonları için 500 mg L^{-1} 'ye ve Na^+ ve K^+ iyonları için 1000 mg L^{-1} 'ye kadar gümüş ve vanadyum iyonlarının geri kazanma değerlerine etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi

İyonlar	Derişim (mg L ⁻¹)	Ag(I) *Geri kazanma verimi, %	V(IV) *Geri kazanma verimi, %
K ⁺	1000	97±2	96±3
Na ⁺	1000	95±2	95±2
Ca ²⁺	500	96±1	97±2
Mg ²⁺	200	100±2	96±3
Fe ³⁺	50	96±2	100±3
In ³⁺	10	97±3	95±2
Be ²⁺	10	98±3	96±3
Cd ²⁺	10	96±2	95±1
Pb ²⁺	5	97±2	96±2
Zn ²⁺	5	96±2	98±3
Cu ²⁺	5	97±2	95±1
Co ²⁺	5	98±2	97±2
Ni ²⁺	5	98±4	95±1
Cr ³⁺	5	100±3	98±2

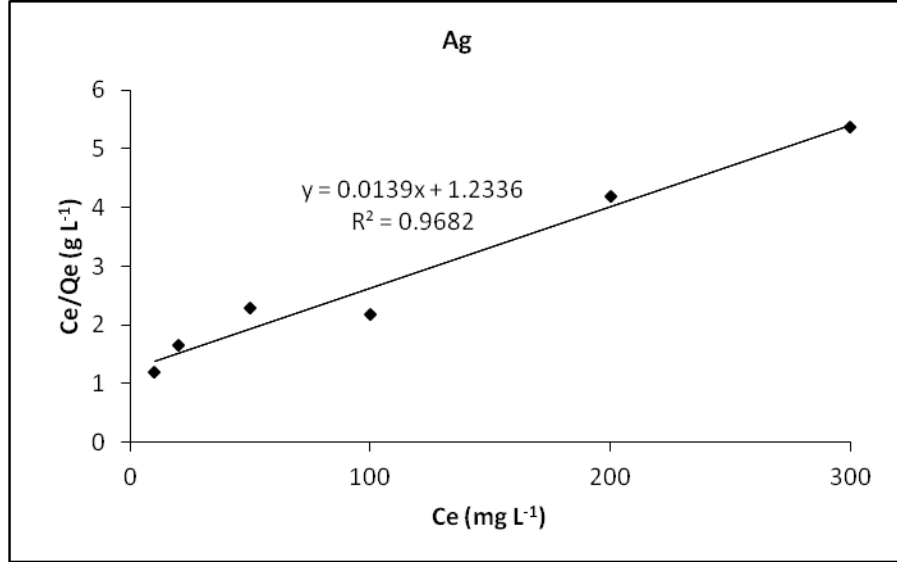
*üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

4.1.9. Adsorbsiyon İzotermi

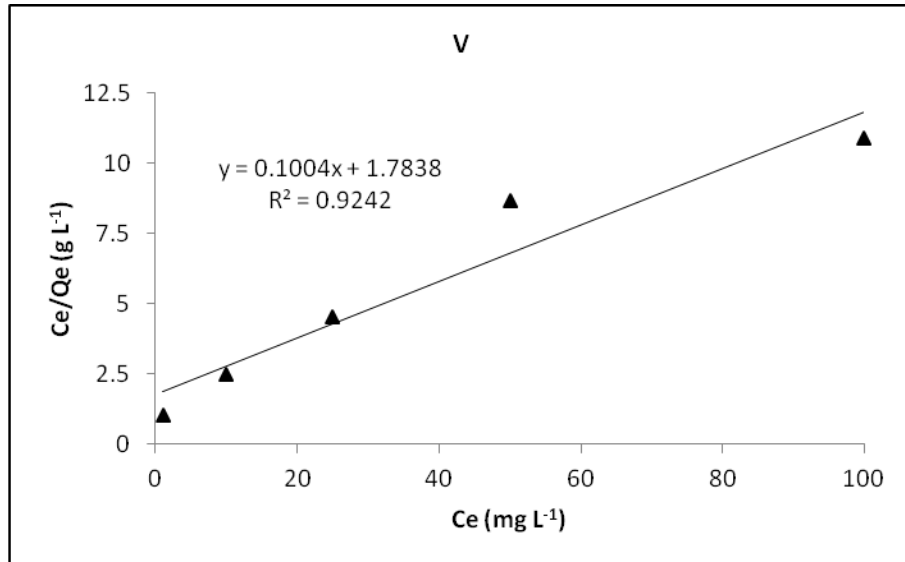
Katı faz maddelerinin adsorpsiyon kapasiteleri kesikli yöntemle belirlenmiştir. Bu amaç için, belirlenen en uygun şartlarda 100-400 mg adsorban çeşitli derişimlerde analit iyonlarını içeren 100 mL'lik model çözeltilerle eklendi. Karışım oda şartlarında 150 rpm'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltilerden 5-10 mL alınıp gerekli seyreltmelerden sonra HR CS-FAAS ile analiz edilmiştir.

Langmuir denklemlerine göre elde eden grafiklerden analitler için adsorbanların q_{\max} , K_L , değerleri hesaplanmıştır.

Doğrusallaştırılmış langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Ag(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.9.V(IV) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.1.10. Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Yönteminin doğruluğunu test etmek için, geliştirilen yöntem, NIST SRM 1640a (Trace elements in water) standart referans maddesine uygulanmıştır (Çizelge 4.4). Belgede verilen değer ile bulduğumuz değer arasında bağıl hatanın %5'den daha az olduğu bulunarak yöntemin doğruluğu gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Belgeli referans madde analizi

Element	Adsorban	Örnek	Bulunan* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Belge değeri* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağıl hata (%)
Gümüş	ACVS	NIST SRM 1640a	8,1 \pm 0,2	8,08 \pm 0,04	0,25
Vanadyum			14,4 \pm 0,3	15,05 \pm 0,25	4,3

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($\bar{x} \pm (ts/\sqrt{N})$),

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi, Türkiye'de marketlerde satılan farklı markalardaki hazır sular, maden suları, şehir şebeke suyu ve kuyu suları, nane, reyhan, bulgur, pirinç vs., serum, örneklerindeki Ag(I) ve V(IV)'ün belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınanmıştır. (Çizelge 4.5 ve 4.6). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlenmiştir (Bağıl hata < %5).

Çizelge 4.5. ACVS dolgulu kolonda çeşitli gıda örneklerinde Ag(I) ve V(IV) düzeyi (Örnek miktarı: 0,3 g)

Örnek	Ag(I)			V(IV)		
	Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g g}^{-1}$	Bağlı hata (%)	Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g g}^{-1}$	Bağlı hata (%)
Nane (kurutulmuş)	0	ND		0	ND	-
	5,0	4,9±0,2	-2,0	5,0	5,2±0,3	4,0
Reyhan(kurutulmuş)	0	ND	-	0	ND	
	5,0	5,2±0,4	4,0	5,0	4,8±0,2	-4,0
Pirinç	0	ND	-	0	ND	-
	10,0	10,3±0,7	3,0	10,0	9,75±0,06	-2,5
Bulgur	0	ND	-	0	ND	-
	5,0	5,1±0,3	2,0	5,0	4,85±0,02	-3,0

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$), ^aND:tayin sınırının altında

Çizelge 4.6. ACVS dolgulu kolonda çeşitli su ve biyolojik örneklerdeki Ag(I) ve V(IV) düzeyleri

(Su ve maden suyu örnekleri 250 mL, serum 8 mL)

Örnek	Ag(I)			V(IV)		
	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$	Bağlı hata (%)	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$	Bağlı hata (%)
Ticari içme suyu A	0	ND	-	0	ND ^a	-
	5,0	4,8±0,4	-4,0	5,0	5,1±0,2	2,0
Ticari içme suyu B	0	ND		0	ND	-
	10,0	9,5±0,6	-5,0	10,0	9,8±0,7	-2,0
Çeşme suyu (Laboratuvar)	0	2,8±0,2		0	ND	-
	10,0	12,2±0,8	-4,7	10,0	9,6±0,5	-4,0
Çeşme suyu (Şehir merkezi)	0	ND		0	ND	-
	5,0	4,9±0,2	-2,0	5,0	5,1±0,3	2,0
Kuyu suyu	0	ND	-	0	0,95±0,05	-
	5,0	5,2±0,3	4,0	5,0	5,85±0,07	-1,6
Maden suyu A	0	5,25±0,05	-	0	ND	-
	5,0	9,8±0,6	4,4	5,0	4,9±0,4	-2,0
Maden suyu B	0	3,2±0,2	-	0	ND	-
	5,0	7,7±0,5	-4,8	5,0	5,1±0,4	2,0
Serum A	0	ND	-	0	ND	-
	5,0	4,7±0,2	-6,0	5,0	5,15±0,03	3,0
Serum B	0	ND		0	ND	-
	10,0	9,8±0,4	-2,0	10	10,25±0,05	2,5
Serum C	0	ND	-	0	ND	-
	10	10,4±0,7	4,0	10	10,1±0,6	1,0

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$),

^aND:tayin sınırının altında

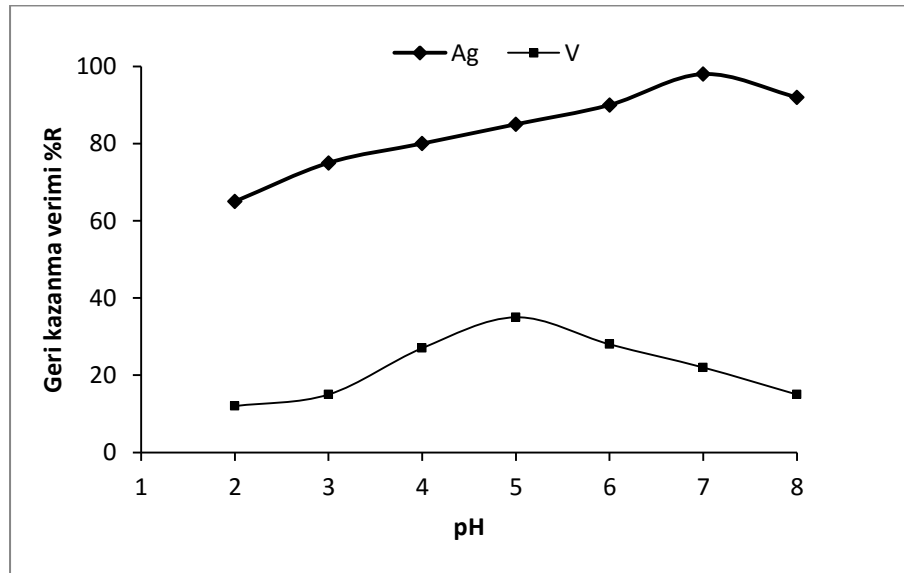
4.2. RrBB DOLGULU KOLON SİSTEMİNDE GERİ KAZANMA

Ag(I) ve V(IV)' ün HR-CS AAS ile tayini çalışmalarında kullanılan değişkenler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

4.2.1. Ag(I) ve V(IV) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi

Ag(I) ve V(IV)' ün geri kazanma verimine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla ilk olarak pH faktörü değerlendirilmiştir. En uygun pH aralığını belirleyebilmek için kolon sırasıyla pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'e seyreltik KOH, NH₃ ve/veya seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. Devamında, 0,1 µg mL⁻¹ 50 mL gümüş çözeltisi hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltiler de sırasıyla pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'e ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti akış hızı 2 mL min⁻¹'ye ayarlanarak kolonlardan süzülmesi sağlanmıştır.

İlk sonuçlara göre, geri kazanma verimlerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.10'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Ag(I) ve V(IV) geri kazanma veriminin pH ile değişimi

Sonuçlardan Ag(I) için en iyi geri kazanmanın (geri kazanma >%95) pH 7,0 de olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar pH 7,0' de yapılmıştır.

Yaptığımız çalışmada V(IV)' ün geri kazanma değerlerinin %10 ile %35 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre; vanadyumun zenginleştirilmesinde RbBB'nin kullanılmasının uygun olmadığı anlaşılmış ve çalışmalara Ag(I) iyonları için devam edilmesi kararlaştırılmıştır.

4.2.2 Ag(I) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi

Ag(I)' in geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin etkisini belirlemek amacıyla HCl ve HNO₃ çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Ag(I) geri kazanma verimine geri alma çözeltisi etkisi

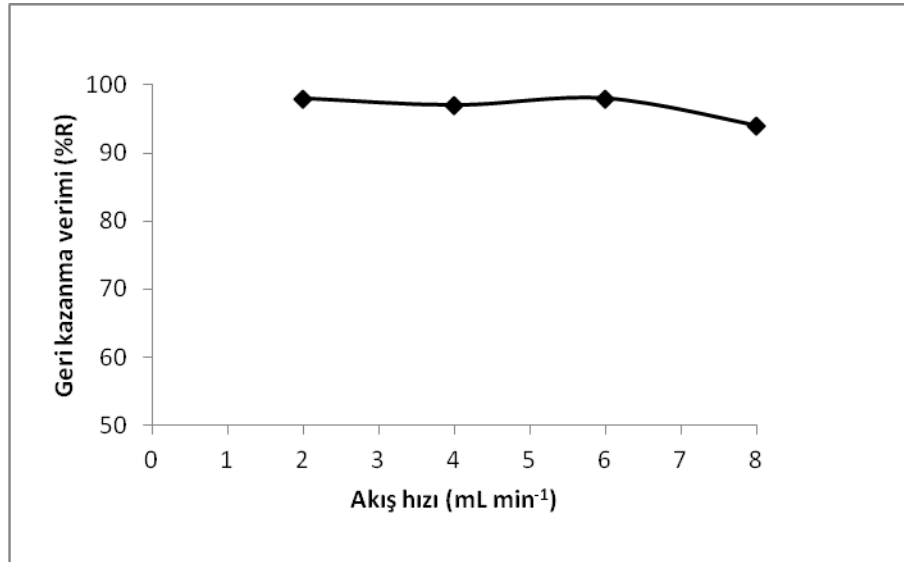
Geri alma çözeltileri	Ag(I)
	Geri kazanma verimi ^a , %
1 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	92±1
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	93±2
2 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	98±3
2 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	96±1
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	85±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	88±3
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	90±2

^a Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Çizelgedeki sonuçlara göre, 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisinin Ag(I)' in geri kazanması için yeterli ve en uygun olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanma > %95). En uygun geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl kullanılmıştır.

4.2.3. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

Ag(I)' in geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelenmiştir. Ag(I)' in model çözeltisi kolondan 1-8 mL min⁻¹'lık akış hızlarında geçirilmiştir. En uygun akış hızı olarak 6 mL min⁻¹ bulunmuştur (Geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuş; akış hızının Ag(I)' in geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.11' de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde 6 mL min⁻¹ akış hızı kullanılmış; geri alma çözeltisinin akış hızı da 1 mL min⁻¹ olarak uygulanmıştır.



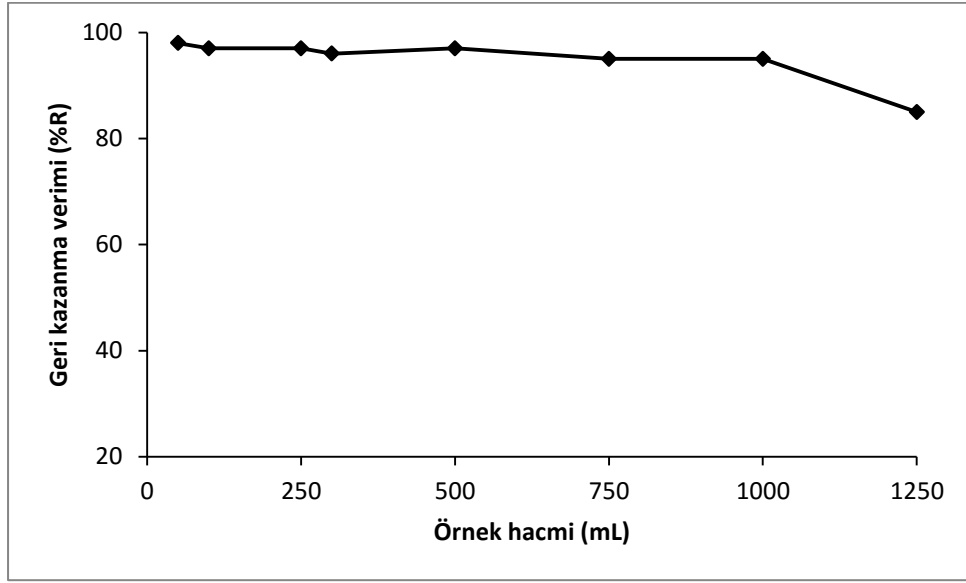
Şekil 4.11. Ag(I) geri kazanma veriminin çözeltinin akış hızı ile değişimi

4.2.4. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

Ag(I)' in geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelenmiştir. Geri alma çözeltisi 1-5 mL min⁻¹'lık akış hızlarında geçirilmiş ve en uygun geri alma çözeltisi akış hızının 4 mL min⁻¹'lık olmasına karar verilmiş; daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Bundan sonraki deneylerde geri alma çözeltisi 4 mL min⁻¹ akış hızı kullanılmıştır.

4.2.5. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Örnek Hacmi (Derişimi) Etkisi

Uygulanabilir en yüksek çözelti örnek hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırılmıştır. Sırasıyla 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,0066; 0,005 and 0,004 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ag(I)' içeriğine karşılık gelen 50, 100, 250, 500, 750, 1000 ve 1250 mL örnek çözelti karışımı belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı v.b.) kolonlardan geçirilmiştir (Şekil 4.12).

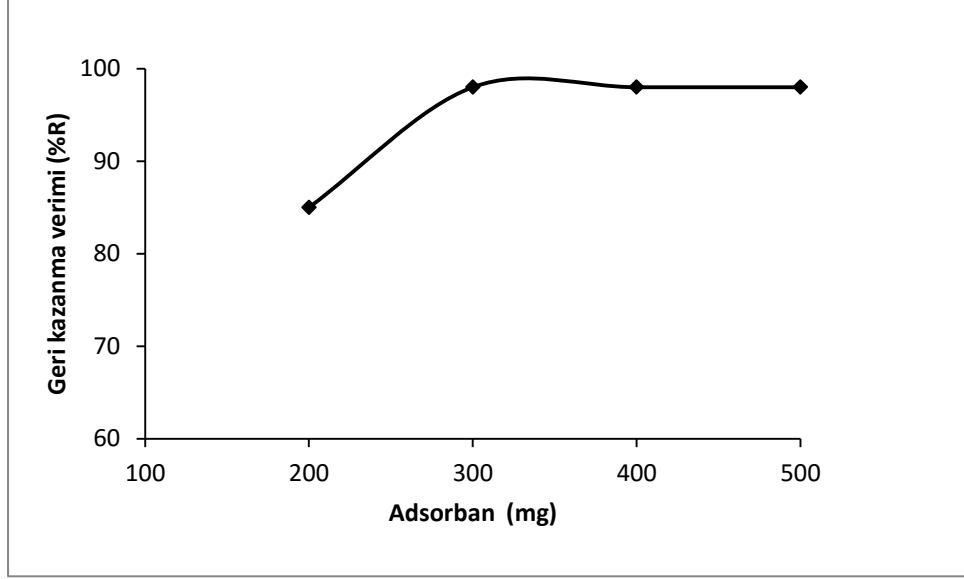


Şekil 4.12. Ag(I) geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi

Deneyle sonuçunda nicel olarak (Geri kazanma > %95) geri kazanmanın olduğu örnek hacmi Ag(I) için 1000 mL belirlenmiştir. Kolona tutulan analit iyonları 5 mL en uygun geri alım çözeltisi ile geri alınarak zenginleştirme faktörü Ag(I) için 200 olarak hesaplanmıştır.

4.2.6. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi

Hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanların farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri Şekil 4.13' de grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarı 300 mg olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Ag(I) geri kazanma veriminin adsorban miktarı ile değişimi

4.2.7. Ag(I) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi (Girişim Etkisi)

Kimyasal analizlerde en önemli aşama analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmasının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} vb.) farklı derişimlerde ilave edilmesiyle araştırılmıştır. Farklı derişimde yabancı iyonları içeren model çözeltiler kolondan geçirilerek analit iyonların geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir. Bu sonuçlardan katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak RrBB kullanılan çalışmada, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının 10 mg L^{-1} 'ye, Mg^{2+} iyonlarının 200 mg L^{-1} 'ye, Ca^{2+} iyonları için 500 mg L^{-1} 'ye ve Na^+ için 2000 mg L^{-1} 'ye ve K^+ iyonu için 1000 mg L^{-1} 'ye kadar Ag(I)'in geri kazanma değerine etkilerinin olamayacağı belirlenmiştir.

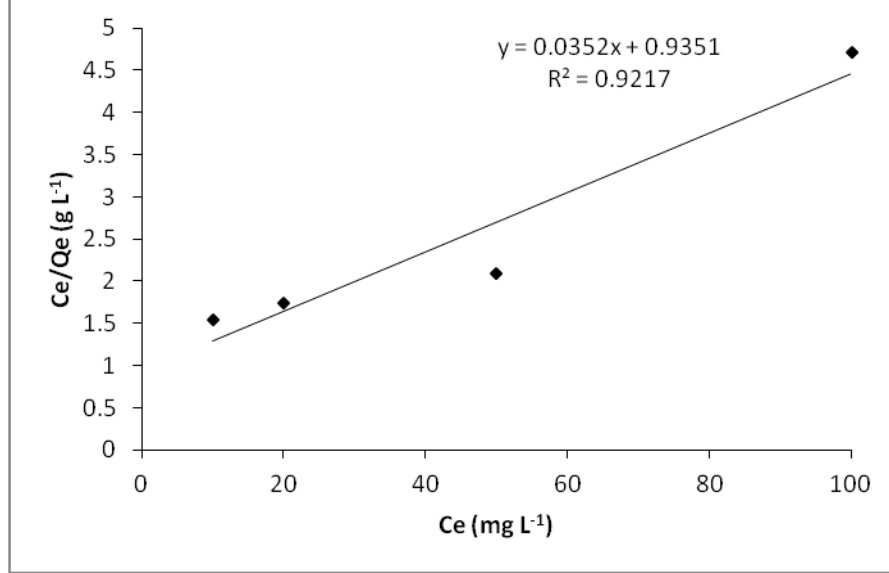
Çizelge 4.8. Ag(I) geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi

İyonlar	Derişim (mg L ⁻¹)	*Geri kazanma verimi, %
K ⁺	1000	96±2
Na ⁺	2000	98±1
Ca ²⁺	500	101±2
Mg ²⁺	200	97±2
Zn ²⁺	10	95±1
Cu ²⁺	10	97±2
Co ²⁺	10	98±1
Ni ²⁺	10	98±2
Cd ²⁺	10	96±1
Cr ³⁺	10	102±2
Fe ³⁺	10	97±1

* üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

4.2.8. Adsorbsiyon İzotermi

Langmuir denklemlerine göre elde eden grafiklerden Ag(I) için adsorbannın q_{\max} ve K_L değerleri hesaplanmıştır. Doğrusallaştırılmış langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.14 'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Ag(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.2.9. Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği

Uygun miktarlarda belgeli referans madde örneği alınarak hazırlandı. Çözeltilere, deneysel olarak belirlenen en uygun koşullar altında genel zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Belgeli referans madde analizi

Element	Adsorban	Örnek	Bulunan* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Belge değeri* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağlı hata (%)
Ag(I)	RrBB	NIST SRM 1640a	7,81±0,02	8,08 ± 0,04	-3,3

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$),

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi, Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalardaki hazır sular, maden suları, şehir şebeke suyu, nehir suyu ve atık su örneklerindeki Gümüşün belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınanmıştır. (Çizelge 4.10). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlenmiştir (Bağlı hata < %5).

Çizelge 4.10 RrBB dolgulu kolonda bazı su örneklerindeki Ag(I) düzeyi
(Su ve maden suyu örneklerinden 200 mL kullanılmıştır)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağlı hata (%)
Ticari içme suyu	0	ND ^a	-2
	10	9,8±0,5	
Çeşme suyu (şehir merkezi)	0	ND	3
	10	10,3±0,7	
Maden suyu	0	ND	-6
	5	4,7±0,3	
Nehir suyu(Kızılırmak)	0	6,5±0,5	-2,6
	5	11,2±0,4	

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$),

^aND:tayin sınırının altında

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada kolon tekniğine dayalı katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak gıda ve biyolojik numunelerdeki eser Ag(I) ve V(IV) için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Katı faz destek malzemesi olarak; ACVS ve RrBB kullanılmıştır.

Çalışmalarda ayırma ve zenginleştirme işlemleri için; ACVS ve RrBB için şelat reaktifi (ligand) kullanılmamıştır. Zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için örnek çözeltilisinin pH'sı, geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltilisinin ve geri alma çözeltilisinin akış hızları, örnek çözelti hacmi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser metallerin aktif karbon ve biyokütle üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler kullanılarak gösterilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli gıda ve biyolojik numunelerdeki eser metallerin zenginleştirilmesi ve tayinleri için uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak, şehir şebeke suyu, farklı markalardaki hazır su ve maden suları, çeşitli gıda örnekleri (kuru nane, kuru reyhan, bulgur, pirinç) ve biyolojik örnek (serum) kullanılmıştır.

Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden biri, adsorpsiyon verimini etkileyen zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltilerin pH'sıdır. ACVS' nin kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Ag(I) ve V(IV)' ün analitik amaçlı geri kazanma verimlerinin (>%95) elde edildiği pH değerleri; 4,0-5,5 olarak belirlenmiştir, sonraki çalışmalarda pH 4,0' de yapılmıştır. RrBB ile yapılan Ag(I)'in zenginleştirme çalışmasında ise analitik amaçlı geri kazanma verimi pH 7,0 olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon ile zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki olaydan biri, zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, diğeri de kolonda tutunan elementin geri alınmasıdır. Bu iki işlemten herhangi biri yeteri kadar

yapılamazsa, geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları en uygun hale getirilirken diğer taraftan da geri alma koşulları en uygun hale getirilmelidir. Zenginleştirme konusunda daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde geri alma çözeltileri olarak genellikle asitlerin, bazların veya bazı organik çözücülerin kullanıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada kolonda tutunan elementleri geri kazanmak için yaygın olarak kullanılan inorganik asitler ve belli oranlarda karıştırılmış çözeltileri denenmiştir (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.6). Denenen asit ve asit çözeltilerinden yeterli verim (< %95) alındığından baz çözeltileri denenmemiştir.

Yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için geri alma çözeltilerinin hacminin küçük olması gerekir. Bazı durumlarda küçük geri alma çözelti hacmi kolonda tutunan elementlerin geri kazanılmasında yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda kolon yüksek asit ya da baz derişiminden etkilenmiyorsa, geri alma çözeltilerinin derişimi artırılabilir. Bununla birlikte, çok küçük hacimli geri alma çözeltileri özellikle birden fazla analizin aynı geri alma çözeltilerinde yapıldığı durumlarda da yeterli olmayabilir. Yukarıda bahsedilen tüm ölçütler dikkate alınarak, ACVS' nin kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Ag(I) ve V(IV)'ün analitik amaçlı geri kazanılabildiği geri alma çözeltisi; (4 mol L⁻¹ HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃(1/1: v/v)) 5 mL olarak belirlenmiş ve RrBB ile yapılan Ag(I)'in zenginleştirme işleminde ise analitik amaçlı geri kazanma verimi için 2 mol L⁻¹ HCl 5 mL çözeltisinde tespit edilmiştir. Elue örnek çözeltilerinin asidik olması da sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Tayin aşamasında ayrıca örneğin asitliğinin ayarlanmasına gerek kalmamaktadır.

Örnek çözeltisi akış hızı analit iyonlarının kolonda tutulmasında etki eden bir diğer parametredir. Akış hızı aynı zamanda analitlerin adsorban üzerindeki temas süresini ve sürüklenerek kolondan çıkışını da etkilemektedir. Uygun olmayan akış hızlarında adsorban ile analit arasında etkileşim yeterli olmayacağından sürüklenmenin lehine bir durum ortaya çıkacak ve analit iyonlarının yeterli miktarda kolonda tutunamayacak ve amaca uygun geri kazanma elde edilemeyecektir.

Zenginleştirme işlemlerinde analiz süresini kısaltabilmek için örnek çözeltisi ve geri alma çözeltilerinin tolera edilebilen en yüksek akış hızında kolondan geçirilmesi tercih edilen bir hususdur. ACVS' nin kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Ag(I) ve V(IV)'ün analitik amaçlı geri kazanılabildiği örnek ve geri alma çözeltilerinin en yüksek akış hızları sırasıyla; 5 mL min⁻¹ ve 4 mL min⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.4-4.5). RrBB ile yapılan Ag(I) analitik amaçlı geri kazanılabildiği örnek ve geri alma çözeltilerinin en yüksek akış hızları sırasıyla; 6 mL min⁻¹ (Şekil 4.11) ve 4 mL min⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Zenginleştirilecek elementin örnek çözeltisindeki derişimi çok düşük olduğundan, tayinin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekir. Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılmayacağını araştırmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla model çözeltideki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve böylece gittikçe azalan derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışma, örnek hacmi yanında derişimin etkisini de göstermektedir. Aynı miktarda element içeren farklı hacimdeki çözeltilerde element derişimleri de farklı olmaktadır. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemlerinde ACVS' nin kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Ag(I) ve V(IV)'ün analitik amaçlı geri kazanılabildiği maksimum çözelti hacimleri sırasıyla; 1000 mL ve 750 mL olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). RrBB ile yapılan Ag(I)'in analitik amaçlı geri kazanılabildiği maksimum çözelti hacimi 1000 mL olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12).

Bulunan maksimum örnek çözeltisi hacminin geri alma çözeltisi hacmine oranı zenginleştirme faktörünü vermektedir. Bu şekilde belirlenen ACVS ve RrBB' in kullanıldığı her iki kolonda da Ag(I)'in kuramsal zenginleştirme faktörü 200 ve V(IV)'ün kuramsal zenginleştirme faktörleri 150 olarak tespit edilmiştir.

Yöntem geliştirme çalışmalarında en uygun koşullar belirlenirken model çözeltiler kullanılmaktadır. Yani saf su içerisinde tayin elementi bulunmakta ve tayin elementi hazırlanan bu çözeltiden zenginleştirildikten sonra tayin edilmektedir.

Ancak, hazırlanan gerçek örnek çözeltileri bu kadar saf değildir ve tayin elementini içeren örnek çözeltisinde çok sayıda ve/veya çok miktarda girişim yapabilecek başka maddeler de bulunabilir. Bu da, eser element tayinlerinde yöntemin doğruluğuna etki eder. Genellikle katı faz olarak kullanılan adsorbanların tayin elementini ortamda bulunan diğer elementlerden ayırarak onların girişim etkisini azaltması veya yok etmesi beklenir.

Adsorbanlar bir elementi seçimli olarak tutuyorsa, o elementi ana bileşenlerden ayırarak onların girişim etkisini engeller. Şöyle ki, ortamda bulunan her bir element adsorbana farklı şartlarda (pH, akış hızı vb.) en yüksek verimle tutunur. Bu elementlerin kolondan geri alınma şartları da farklı olduğu için, en uygun şartlar sağlanarak seçimlilik sağlanabilir. Bu sonuçlardan katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak ACVS kullanılan çalışmada, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarının 5 mg L^{-1} , In^{3+} , Be^{2+} , Cd^{2+} 10 mg L^{-1} , Fe^{3+} iyonlarının 50 mg L^{-1} , Mg^{2+} iyonlarının 200 mg L^{-1} , Ca^{2+} iyonları için 500 mg L^{-1} ve Na^{+} ve K^{+} iyonları için 1000 mg L^{-1} e kadar $Ag(I)$ ve $V(IV)$ 'ün geri kazanma değerlerine etkilerinin olamayacağı bulunmuştur (Çizelge 4.3). RrBB kullanılan kolonda edilen sonuçlara göre. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının 10 mg L^{-1} , Mg^{2+} iyonlarının 200 mg L^{-1} , Ca^{2+} iyonları için 500 mg L^{-1} ve Na^{+} için 2000 mg L^{-1} ve K^{+} iyonu için 1000 mg L^{-1} e kadar $Ag(I)$ ' in geri kazanma değerine etkilerinin olamayacağı belirlenmiştir (Çizelge 4.8).

Adsorban miktarının analit geri kazanma verimi üzerine etkisini araştırdığımız çalışmalarda ACVS ve RrBB' in kullanıldığı her iki kolonda da belirlenen en uygun şartlarda adsorban miktarları; $0,3\text{ g}$ bulunmuştur.

Zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri Çizelge 5.1'de, zenginleştirme çalışmalarında bulunan analitik performans parametreleri ise Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS ve RrBB dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Ag(I) (ACVS dolgulu kolon)	V(IV)	Ag(I) (RrBB dolgulu kolon)
pH	4,0-5,5	4,0-5,5	7,0
Geri alma çözeltisinin cinsi	4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v)	4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v)	2 mol L ⁻¹ HCl
Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	5	5	5
Geri alma çözeltisinin akış hızı, mL min ⁻¹	4	4	4
Örnek çözeltisinin akış hızı, mL min ⁻¹	5	5	6
Örnek çözelti hacmi, mL	1000	750	1000
Adsorban miktarı, mg	300	300	300

Çizelge 5.2. Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS ve RrBB dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	Ag(I)(ACVS dolgulu kolon)	V(IV)(ACVS dolgulu kolon)	Ag(I)(RrBB dolgulu kolon)
Kalibrasyon eşitliği , [C (mg L ⁻¹)]	A=0,0938xC+0,0002	A = 0,0828xC + 0,0006	A=0,0938xC+0,0002
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,9999	0,9991	0,9999
Doğrusal çalışma aralığı (mg L ⁻¹)	0,1–20	0,1–5,0	0,1–20
Zenginleştirme faktörü (ZF)	200	150	200
Keskinlik *, %	1,5	1,8	3,9
Ortalama geri kazanma verimi (N=7), %	97,8	95,4	96,6
Gözlenebilme sınırı (LOD) [3σ/(m, ZF), µg L ⁻¹] (N=15)	0,18	0,24	1,56

*7 tekrarlı 0,2 mg L⁻¹ (ACVS) ve 0,1 mg L⁻¹ (RrBB) analit çözeltilerinin zenginleştirilmesinde elde edilen geri kazanma değerlerinin bağıl standart sapması

Ag(I) ve V(IV) için geliştirilen metodun literatürdeki bazı zenginleştirme çalışmaları ile karşılaştırılması Çizelge 5.3' de verilmiştir. Veriler incelendiğinde görülmektedir ki; tez kapsamında sunulan çalışma, zenginleştirme faktörü, bağıl standart sapma ve gözlenebilme sınırı yönünden, literatürdeki bazı çalışmalara göre üstünlükler sağlamaktadır.

Ayrıca bu çalışmalarda daha çok amberlite, silikajel, Chelex, Dowex, Duolit, Chromosorb ve Celit gibi hazır adsorbanlar kullanılmış, doğal maddeden elde edilen aktif karbon ve biyokütle gibi malzemelerin kullanımıyla ilgili sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında bu eksikliklerin giderildiği düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. Belirlenen bazı analitik performans değişkenlerinin literatürdeki bazı analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması

Element	Zenginleştirme yöntemi/adsorban	Ligand	Zenginleştirme faktörü	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Kaynak
Ag	SPE/silika jel ile yüklenmiş Karbon nanotüp	-	34,5	0,35	0,5	[81]
	SPE/ Pb-DDTC	-	110	0,2	3,1	[45]
	Membran filtrasyon	APDC	375	4,6	<3	[82]
	CPE/Triton X-114	Dithizone	43	0,56	2,14	[83]
	CPE/ Triton X-114	BIES	42	1,4	2,1	[84]
	SPE/Moringa oleifera	-	35	0,22	3,8	[85]
	DLLME	-	16	1,2	1,5	[86]
	SPE/ BPAH	-	100	-	5,3	[46]
	MSPE/Activated carbon	BPDM	125	2,3	-	[42]
	SPE/ACVS	-	200	0,18	1,5	Bu çalışma
	SPE/RrBB	-	200	1,24	3,9	
V	SPE/Amberlite XAD-2	PAR	150	1,6	1,6	[87]
	SPE/MWNTs	8- hidroksi kinolin	100	0,012	5	[50]
	SPE/silikajel	3-aminopropiltrietoksilen	40	0,01	2,2	[88]
	SPE/Chelex-100	8- hidroksi kinolin	50	4,09	-	[89]
	SPE/Dowex 1X8-100	-	60	0,02	3,2	[90]
	SPE/Zeolit clinoptilolie	PAR	90	0,07	2,1	[91]
	SPE/Naphthalene	PAN	-	1,25	1,2	[92]
	SPE/Dowex 1X8-100,	-	120	0,03	1,1	[93]
	SPE/ACVS	-	150	0,24	1,8	Bu Çalışma

Adsorpsiyon Kapasitesi

Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS ve RrBB üzerinde hangi miktarlara kadar adsorblanabileceğinin değerlendirmek için adsorbanın kapasitesi araştırılmıştır.

ACVS ve RrBB kullanılan lineerleştirilmiş Langmiur denklemine göre denge durumunda, çözültideki analit derişimi (C_e) ve birim adsorbant üzerine adsorplanan analit miktarı (q_e) dikkate alınarak, C_e/q_e ye karşılık C_e değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun korelasyon katsayısından (R^2) adsorpsiyon davranışının Langmiur modeli ile uyumluluğu değerlendirilmiştir. Ayrıca bu doğrunun eğiminden ($1/q_{max}$) ve kesim noktasından ($1/K_L q_{max}$) maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) ve adsorpsiyon enerji sabiti (K_L) hesaplanmıştır. Ag(I) ve V(IV)'ün ACVS dolgulu kolonda adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda R^2 değerleri sırasıyla 0,9682 ve 0,9242, RrBB dolgulu kolonda ise Ag(I) için R^2 değeri 0,9217 olarak belirlenmiştir. Bu R^2 değerleri, çalışılan metallerin kullanılan adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon davranışının Langmiur modeliyle uyumlu olduğunu yani adsorpsiyonun yüzeyde tek bir tabaka halinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [94]. ACVS dolgulu kolonda Ag(I) ve V(IV) için q_{max} ve K_L değerleri sırasıyla 71,94 mg g⁻¹, 9,96 mg g⁻¹ ve 0,01127 L mg⁻¹, 0,0563 L mg⁻¹, RrBB dolgulu kolonda Ag(I) için q_{max} ve K_L değerleri sırasıyla 28,4 mg g⁻¹, ve 0,0376 L mg⁻¹, olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4. Analit iyonlarının ACVS ve RrBB üzerindeki adsorpsiyonları için Langmuir izoterm değişkenleri

Adsorban	Analit	q_{max} (mg g⁻¹)	K_L (L mg⁻¹)	R^2
ACVS	Ag(I)	71,94	0,01127	0,9682
	V(IV)	9,96	0,0563	0,9242
RrBB	Ag(I)	28,4	0,0376	0,9217

Doğruluk

Analitik yöntemlerin geçerli kılınmasında en önemli parametrelerden biri yöntemin doğruluğunun sınanmasıdır. Bu amaçla geri kazanma deneyleri ve belgeli referans madde analizleri sıklıkla yapılmaktadır. Çalışmalarımızda belgeli referans

madde olarak NIST SRM 1640a (Trace elements in water) örneği kullanıldı ve bu örneğe zenginleştirme işlemi uygulandı. Belgede verilen değer ile bulduğumuz değer arasında bağıl hatanın %5'den daha az olduğu bulunarak yöntemin doğruluğu gösterilmiştir (Çizelge 4.4 ve 4.9)

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi, Türkiye'de marketlerde satılan farklı markalardaki hazır sular, maden suları, şehir şebeke suyu ve kuyu suları, nane, reyhan, bulgur, pirinç ve serum, örneklerindeki Ag(I) ve V(IV)'ün düzeylerinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınanmıştır. (Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.10). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlenmiştir (Bağıl hata < %5).

Dünya sağlık örgütünün verilerine göre gümüş için 0,4-1,0 mg L⁻¹ aralığındaki derişimlerin böbrekler, karaciğer ve dalakta patolojik değişmelere neden olduğunu ve günlük gıdalarla alınan vanadyum alımını 0,01-0,02 mg olarak bildirmiştir Çizelge 4.5-4.6 ve Çizelge 4.10' da belirlediğimiz sonuçlarda su ve gıda örneklerindeki Ag(I) ve V(IV) düzeyi gözlenebilme sınırının ve bu değerlerin altında bulunmuştur.

Öneriler;

- ✓ Geliştirilen bu yöntem, toprak ve bitki gibi diğer çevre ve gıda örneklerindeki Ag(I) ve V(IV)'ün tayinine uygulanabilir.
- ✓ Aktif karbon ve biyokütle, bu tez kapsamında çalışılan elementler dışındaki elementler için de denenmelidir.
- ✓ Aktif karbon ve biyokütle boyar madde ve diğer metallerin gideriminde kullanılabilir.
- ✓ Aktif karbonun yüzeyi modifiye edilebilir ve modifiye edilen adsorban olarak ilgili çalışmalar için denenebilir.
- ✓ ACVS' nin ticari aktif karbon potansiyeli araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Türker A.R, *Separation and Purification Reviews* **2012**, 41, 3 169-206.
- [2] Çiftçi, H. *Gıdalarda Eser Alüminyum Tayini İçin Katı Faz Özütleme Yöntemi Geliştirilmesi ve Ticari Katı Faz Kartuşu Üretimi*, TÜBİTAK-TBAG, 110T11, Kırşehir, 2013.
- [3] Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U., *Atomic Spectroscopy* **2007**, 62, 873–883.
- [4] Welz, B.; Morés, S.; Carasek E.; Vale, M. G. R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H., *Applied Spectroscopy Reviews* **2010**, 45, 327–354.
- [5] Soriano, T; Jurado, C; Menéndez, M. *Journal of Analytical Toxicology* **2001**, 25, 137-43.
- [6] Yavuz, O; Aksoy, A. *Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu*, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, Elazığ, **2006**, 20, 259-269.
- [7] Türker, A.R. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, 2009.
- [8] Walker, G.M.; Weatherley, L.R. *Process Safety and Environment* **2000**, 78, 219–223.
- [9] Özdemir, I. Şahin, M.; Orhan, R.; Erdem M. *Fuel Processing Technology* **2014**, 125, 200–206.
- [10] İleri, A. *Çevre Biyoteknolojisi*, **2000**, 501-503.
- [11] Hamutoğlu, R.; Dinçsoy, A.B.; Cansaran Duman, D.; Aras, S.. **2012**, Turk Hij Den Biyol Derg, 69, 235–253.
- [12] Delves, H.T. *Analist. Atom Spectations.*, **1981**, 4, 1-48.
- [13] Mertz, W., *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, Fifth Ed., Academic Press, Newyork, 1987.
- [14] Anonymous, *Ambiant water quality criteria for silver*, Environmental protection Compendium, www.epa.gov, 1996.
- [15] Li, Q.; Mahendra, S.; Lyon, D. Y.; Brunet, L.; Liga, M. V.; Li, D.; Alvarez, P. J. J. *Water Research* **2008**, 42, 4591-4602.

- [16] Ahamed, M.; AlSalhi, M. S.; Siddiqui, M. K. J. *Clinica Chimica Acta* **2010**, 411, 1841-1848.
- [17] Madrakian, T.; Afkhami, A.; Zolfigol, M. A.; Solgi, M. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 128, 67-72.
- [18] Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. *Biotechnology Advances* **2009**, 27, 76-83.
- [19] Can, C.; Körlü, A. *Electronic Journal of Textile Technologies*, **2011**, 5, 54-59.
- [20] Grönvall, H. *On Argyrosis and Concretion in the Lacrymal Sac, Acta Ophthalmologica*, **2009**, 21, s17.
- [21] Jones, C.; Hoek, E. *Journal of Nanoparticules Research* **2010**, 12, 1531-1551.
- [22] Lansdown, A.B.G. *Journal of Wound Care* **2002**, 11, 125-130.
- [23] Li, W.; Xie, X.; Shi, Q.; Zeng, H.; Ou, S.; Chen, Y. *Applied Microbial and Cell Physiology* **2010**, 85, 1115-1122.
- [24] World Health Organisation, “*Silver in drinking water: Background document for the development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality*,” WHO, Geneva, Switzerland, WHO/SDE/WSH/03.04/14, 1996.
- [25] Browning, E. *Toxicity of Industrial Metal*, London, UK 1961.
- [26] Nechay, BR. *Ann Rev Pharmacol Toxicol* **1984**, 24, 501-502.
- [27] Taş, S.; Dirican, M. *T Klin J. Med. Sci.* **2003**, 23, 162-165.
- [28] Alizadeh, N. *Anal. Sci.*, **2002**, 18, 307-311.
- [29] Mizuike, A. 1983. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, 1-93, New York.
- [30] Yoshinaga, J. *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1589-1592.
- [31] Hirayama, N. *Talanta* **2005**, 65, 255-260.
- [32] Marczenko, Z. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Ellis Harwood Limited, Chichester, s21-22, **1986**.
- [33] Zolotov, Y.A.; Kuz'min, N.M. *Preconcentration of Trace Elements*. Elsevier, Amsterdam, s15-19, **1990**.
- [34] Lu, J.F. *Fluid Phase Equilibria* **1989**, 51, 119-131.
- [35] Lord, H.; Pawliszyn, J. *Journal of Chromatography A*. **2000**, 902, 17-63.

- [36] Büyükpatır, E. *Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 55/6s. 2000.
- [37] Çetin, T. *Çeşitli Örneklerde FI-AAS İle Zenginleştirme Sonrası Bakır, Gümüş ve Palladyum'un Tayinleri*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 117/6 s. 2014.
- [38] Aydın, F. *Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri*. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 191/8 s. 2008.
- [39] Nagel, M. Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue: 184-241, **2004**.
- [40] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R. 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, New York.
- [41] Mizuguchi, H.; Ishida, M.; Takahashi, T.; Sasaki, A.; Shida, J. *Anal. Sci.* **2011**, 27, 85-89.
- [42] Ghanei-Motlagh, M.; Fayazi, M.; Taher M. A.; Jalalinejad, A. ,*Chemical Engineering Journal* **2016**, 290,53–62.
- [43] Behbahani, M.; Najafi, F.; Amini, M. M.; Sadeghi, O.; Bagheri, A.; Hassanlou P.G. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 2248–2255.
- [44] Waluvanaruk, J.; Aeungmaitrepirom, W.; Tuntulani, T.; Ngamukot, P. *Analytical Sciences* **2014**, 30(3), 389-95.
- [45] Christou, C.K.; Anthemidis, A.N.; *Talanta* **2009**, 78, 144–149.
- [46] Absalan, G.; Akhond, M.; Ghanizadeh, A.Z.; Abedi, Z.A.; Tamami, B. *Separation and Purification Technology* **2007**, 56, 231–236.
- [47] Tunceli, A.; Turker, A. R. *Talanta* **2000**, 51, 889-894.
- [48] Dadfarnia, S.; Shabani, AM.; Frashah, SD. *Journal of Separation Science*. **2016** doi: 10.1002/jssc.201501301.
- [49] Giakisikli, G.; Ayala Quezada A.; Tanaka J.; Anthemidis AN.; Murakami, H.; Teshima, N.; Sakai, T. *Analytical Sciences*. **2015**, 31(5), 383-389.
- [50] Wadhwa, S. K.; Tüzen, M.; Kazi, T. G.; Soylak, M. *Talanta* **2013**,116, 205–209.

- [51] Moyano, S.; Polla, G.; Smichowski, P.; Gasqueza, J.A.; Martinez L.D., *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**,21, 422-426.
- [52] Tantekin,T., *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kaysıdan Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2006.
- [53] Savova, D.; Apak, E.; Ekinci, E.; Yardim, F.; Petrov, N.; Budinova, T.; Razvigorova, M.; Minkova, V. *Biomass and Bioenergy* **2001**, 21, 133–142.
- [54] Martinez, M. L.; Torres, M.M.; Guzman, C.A.; Maestri, D.M. *Ind. Crops Prod.* **2006**, 23, 23-28.
- [55] Önal, Y., *J Hazard Mater* **2006**, B137, 1719-1728.
- [56] Uğurlu, M.; Gürses, A.; Doğar, Ç. *Color.Technol.*, **2007**, 123, 106-114.
- [57] Yang, T.Y. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley, John & Sons, Incorporated, New Jersey, 2003.
- [58] Aslım, B.; Beyatlı, Y., *J.Vet.and Anim. Sci.*, **2004**, 28, 257-263.
- [59] Sarıkaya, Y. *Fizikokimya.3. Baskı*, Gazi Kitabevi, Ankara, s1185. **2000**.
- [60] Choy, K.; Mckay, G.; Porter, J.F. *Resources Conservation and Recycling*, **1999**, 27, 57-71.
- [61] Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü, Adasorpsiyon Kinetikleri Ders Notları
- [62] Sarıkaya, Y. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, s633-637, **2006**
- [63] Volesky B., *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex, Inc., Montreal, Kanada, 2003.
- [64] Beauchemin D. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4111-4135.
- [65] Agilent Technologies, 7500 ICP-MS Chemstation and Instrument Training, Course Number: H8974A, Student Manual.
- [66] Soylak M. *Cr(VI) ve Cr(III)' ün Katı Faz Ekstraksiyonu ile Türlemesi*, TÜBİTAK-TBAG, 104T330, Kayseri, 2007.
- [67] Skoog, D. A; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida, 1998.
- [68] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Goreti, M.; Vale, R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**. 14, 220-229.
- [69] Lajunen L.H.Y. *Royal Chem Soc.* **1992**, 55,72-116.

[70] Berkkan, A. *Tuz içeren farmasotik preparatlarda akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (FI-HG-AAS) ile kurşun tayini*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi eczacılık Fakültesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004.

[71] Yalçınkaya, Ö. *Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeler Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-55s, 2010.

[72] Pekin Elmer, *AAAnalyst 800 Atomic Absorption Spectrometer User's Guide*, Perkin Elmer Inc., Singapore, 2000.

[73] Yıldız, A; Genç, Ö. *Enstrümental Analiz*, Ankara, s1-3, 1993.

[74] Kılıç, E; Köseoğlu, F. *Analitik Kimya*, Ankara, s1-15, 1996.

[75] Yıldız, A.; Genç Ö.; Bektaş S. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, ikinci Baskı, **1997**.

[76] Ebden, L., *An Introduction to Atomic Absorbption Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, s. 42-57, Hayden, London, **1982**.

[77] Yanez, M. ve Barbosa, S.E. *Microsc Res Tech.* **2003**, 61(5), 463–468.

[78] Hitit, A. *Malzeme Karakterizasyon Teknikleri*, Taramalı Elektron Mikroskobu Ders Notları, [http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar/malzeme%20karakterizasyon%20teknikleri/taramali%20elektron%20mikroskobu\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar/malzeme%20karakterizasyon%20teknikleri/taramali%20elektron%20mikroskobu[6].pdf) 2010.

[79] Boehm, H. P. *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 16, 179-274, 1966.

[80] Kariptaş, E. *Chemical Composition of Rhodococcus Ruber with Different Growth Conditions*, PhD, University of Newcastle upon Tyne, UK, 1999.

[81] Yu, H.M.; Sun, W.; Chen, M.; Tian, Y.; Wang, J.H. *Chin J Anal Chem.* **2010**, 38, 1721–1726.

[82] Soylak, M.; Çay S. R. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 146, 142–147.

[83] Manzoori, J. L.; Karim-Nezhad, G. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 484, 155–161.

- [84] Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Niknam, K.; Niknama, E.; Najibi, A.; Soyak, M. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 168, 1022–1027.
- [85] Araújo, C.S.T.; Alves, V. N.; Rezende, H.C.; Coelho, N. M.M. *Microchemical Journal* **2010**, 96, 82–85.
- [86] Mohammadi, S. Z.; Afzali, D.; Taher, M. A.; Baghelani, Y. M., *Talanta* **2009**, 80, 875–879.
- [87] Filik, H.; Berker, K.I.; Balkis, N. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 518, 173-179.
- [88] Ekinci, C.; Köklü U. *Spectrochimica Acta Part B* **2000**, 55, 1491-1495.
- [89] Abbasse, G.; Ouddane, B.; Fischer, J. C. *Anal Bioanal Chem* **2002**, 374, 873–878.
- [90] López-García I.; Vinas P.; Romero-Romero R.; Hernández-Córdoba M. *Talanta* **2009**, 78, 1458–1463.
- [91] Rostampour, L.; Taher, M. A. *Talanta* **2008**, 75, 1279–1283.
- [92] Taher, M.A.; Puri, S.; Bhalotra, A.; Krishan Puri, B. *Quim. Anal.* **1999**, 18, 181-189.
- [93] Nomngongo, PN.; Ngila, JC.; Kamau, JN.; Msagati, TA.; Moodley, B. *Talanta* **2013**, 110, 153–159.
- [94] Bunluesin, S.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook. P.; Upatham, S. and Lanza G.R. *J. Biosci Bioeng.* **2007**, 103,509-513.

EKLER

Çalışma sonuçları;

Ek 1; [1st International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2015) ‘Separation and Preconcentration Of Silver Ions On Activated Carbon From Vine Shoots’, Skopje, 15-19 May 2015],

Ek 2; [8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, ‘Bazı Biyolojik, Gıda ve Su Örneklerinde Vanadyumun Ayrılması için Katı Faz Ekstraksiyon Esaslı Yeni Bir Analitik Yöntem Geliştirilmesi’, Isparta, 30 Mayıs-3 Haziran 2016] sunulmuştur.

Ek 3; Tez çalışması ile ilgili aşağıda belirtilen SCI-Expanded kapsamındaki dergide 1 adet makale yayınlanmıştır.

(E., Kariptas, C., Er, E., Kiray and H., Ciftci, *Determination Trace Silver by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS) After Separation/Preconcentration on Rhodococcus Ruber Bacterial Biomass*, Anal. Methods, 2016, 8, 4285–4292).

Ek 4; Özgeçmiş

**SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF SILVER IONS ON ACTIVATED
CARBON FROM VINE SHOOTS**

**HARUN CIFTCI, CIGDEM ER, ESIN KIRAY, ERGIN KARIPTAS, AHMET CETIN,
MEHMET ERDEM, ORHAN CAKIRER**

AHI EVRAN UNIVERSITY

esin.kiray@ahievran.edu.tr

ABSTRACT

Solid-phase extraction (SPE) is an efficient, sensitive and inexpensive technique to perform removal and separation of metal ions from environmental samples. In the present study, recovery and separation parameters of silver ions from aqueous solutions on activated carbon from vine shoots (ACVS) were investigated.

The optimum experimental conditions for the silver preconcentration were investigated and optimized. Amount of ACVS, effect of common matrix ions and capacity of ACVS were also obtained. 5 mL of acid solutions [4mol L⁻¹ HCl and 4mol L⁻¹ HNO₃ solutions (1/1, v/v)] were used for elution of adsorbed silver ions on ACVS. After elution, analyte ions were determined by High Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS-FAAS). The quantitative recovery (above 95 %) of silver ions were obtained at pH 4.0 - 5.5. Under the optimized conditions, limit of detections for silver of ACVS were 0.18 µg L⁻¹ and 174.6 µg g⁻¹, respectively. The method was applied to the separation and determination of silver in some water samples.

The developed method has good reproducibility, accuracy, high preconcentration factor and low detection limit. The method was successful applied to the determination of silver in different water samples.

Keywords: Separation, Adsorption, Silver, Preconcentration, Activated carbon, Vine shoots



Bazı Biyolojik, Gıda ve Su Örneklerinde Vanadyumun Ayrılması için Katı Faz Ekstraksiyon Esaslı Yeni Bir Analitik Yöntem Geliştirilmesi

Çiğdem Er¹, Harun Çiftçi², Esin Karay³, Ergin Kariptaş⁴, Mehmet Erdem⁵

¹Ahi Evran Üniversitesi, Mucur Meslek Yüksek Okulu, Kırşehir

²Ahi Evran Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Kırşehir

³Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Kırşehir

⁴Ahi Evran Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Mikrobiyoloji Bölümü, Kırşehir

⁵Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ

harunciftci@yahoo.com



GİRİŞ

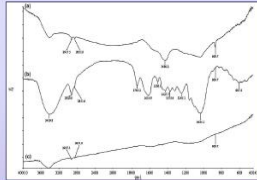
Vanadyum insan ve hayvanlarda temel eser elementlerden biri olarak kabul edilir. Bir geçiş elementi olan vanadyum birçok valans durumlarında (-3,-1,0,+1,+5) bulunabilir. Biyolojik sistemlerde vanadyum daha çok vanadat V(V) ve vanadil V(IV) formunda bulunmaktadır. Yaklaşık %90'ı proteinlere (özellikle transferrine) bağlıdır ve her iki tür de beslenme ile ilgili toksik özelliklere sahiptir [1, 2].

Genellikle, çeşitli örneklerde düşük derişimlerde bulunan birçok türün doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini; kullanılan aletsel tekniklerin tayin sınırının yüksek olması ve ortamda bulunan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle mümkün olmamaktadır [3]. Bu sorunlar tayin öncesi ayırma/zenginleştirme yöntemleri kullanılarak giderilmektedir.

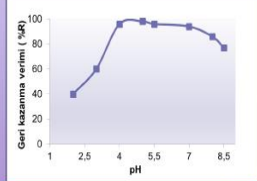
Bu çalışmada Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile biyolojik, gıda ve su örneklerindeki vanadyumun V(IV) tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada, asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon (ACVS) adsorban olarak kullanılmıştır.

ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ

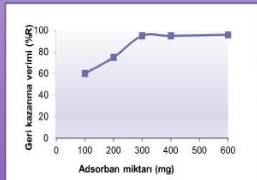
Çalışmalarımızda en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlendi. Model çözeltilerin hazırlanması için, 1 mL 10 mg L⁻¹ analit iyonları içeren çözelti, 3 mL tampon çözelti balona eklendi. Son hacmi 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanan model çözeltiler 5 ml min⁻¹ akış hızıyla 0,3 g ACVS adsorbanını içeren cam kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan vanadyum iyonları 5 mL, [4 mol L⁻¹ HCl ve 4 mol L⁻¹ HNO₃ (1/1, v/v)] çözeltisi ile geri kazanıldı ve HR CS-FAAS ile tayin edildi.



Şekil 1. ACVS FT-IR spektrumu a) 700°C'deki aktif karbon b) ham asma dalı c) ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon



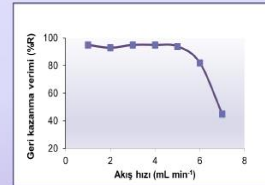
Şekil 2. Vanadyum iyonlarının geri kazanma verimine çözeltilerin pH'sının etkisi



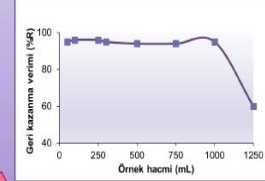
Şekil 3. Vanadyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

Tablo 1. Vanadyum iyonlarının geri kazanım verimine geri alma çözeltilerinin etkisi

Geri alma çözeltileri	Geri kazanma verimi, %
1 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	89±2
4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 5 mL	96±3
1 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 10 mL	91±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	86±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	90±3



Şekil 4. Vanadyum iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi



Şekil 5. Vanadyum iyonlarının geri kazanma verimine çözeltilerin hacminin etkisi

BULGULAR

SONUÇLAR

Zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için örnek çözeltilerinin pH'ı, geri alma çözeltilerinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltilerinin ve geri alma çözeltilerinin akış hızları, örnek çözelti hacmi gibi faktörlerin etkisi incelenerek V(IV) iyonunun ACVS üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlendi.

Diger iyonların etkisi için, 0,2 µg V(IV) içeren 50 mL model çözeltilerle çeşitli miktarlarda diger iyonların nitrat ve klorür tuzları ilave edildi. 1000 mg L⁻¹'ye kadar Na⁺, K⁺, Cl⁻; 10 mg L⁻¹'ye kadar Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının vanadyum iyonlarının geri kazanma verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlendi.

Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmalarıyla sınılandı (Tablo 2). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki söz konusudur (Bağıl hata < %5).

Tablo 2. Vanadyum iyonları için belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	V(IV)
Kalibrasyon eşitliği, [C (mg L ⁻¹)]	A = 0,0828x + 0,0006
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,999
Doğrusal çalışma aralığı (mg L ⁻¹)	0,1 – 5,0
Zenginleştirme faktörü (ZF)	150
Keskinlik, %	1,8
Gözlenebilir sınır (LOD) [3σ(m. ZF), µg L ⁻¹] (N=15)	0,24

Tablo 3. Bazı örneklerdeki vanadyum düzeyleri

Örnek	Eklene	Bulunan ^a	Bağıl hata (%)
Kıyma suyu	0	0,95 ± 0,05	-1,7
	5,0	5,85 ± 0,07	
Nane (kurru)	0	ND ^b	4,0
	5,0	5,2 ± 0,3	
Serum	0	ND	2,5
	10,0	10,25 ± 0,05	

^aÜç ölçümün ortalaması ve standart sapma (s ± SD).

^bND tayin sınırının altında

Kuru örnek: µg/g, sıvı örnekler: µg/L

KAYNAKLAR

[1] Nechay, B.R. *Ann Rev Pharmacol Toxicol* 1984, 24, 501-502.

[2] Taş, S.; Dirican, M. T *Klin J. Med. Sci.* 2003, 23, 162-165.

[3] Türker A.R. *Separation and Purification Reviews*, 2012, 41, 3 169-206.

CrossMark
click for updatesCite this: *Anal. Methods*, 2016, 8, 4285

Determination of trace silver by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS) after separation/preconcentration on *Rhodococcus ruber* bacterial biomass

Ergin Kariptas,^a Cigdem Er,^b Esin Kiray^c and Harun Ciftci^{*d}

In the present study, a preconcentration method was developed by using *Rhodococcus ruber* bacterial biomass (RrBB) for the determination of silver in various water samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS). *R. ruber* is important in many biotransformations and some transformations result in useful commercial processes. RrBB was used for the first time as a sorbent, for bioadsorption of silver in various water samples. The optimum experimental and analytical parameters such as pH of the sample solution, sample volume, flow rate of sample solution and eluent, volume and concentration of the eluent, effect of common matrix ions and capacity of the adsorbent were investigated and optimized. A sample volume of 1000 mL resulted in a preconcentration factor (PF) of 200. Under the optimized conditions, the detection limit and relative standard deviation (RSD) for silver were found to be $1.24 \mu\text{g L}^{-1}$ and 3.9% ($n = 7$), respectively. The sorbent exhibited excellent stability and its sorption capacity has been found to be 28.4 mg g^{-1} for silver. The accuracy of the procedure was confirmed by analyzing certified reference materials (NIST SRM 1640a, trace elements in natural water). The developed method was applied successfully for the determination of silver in different water samples.

Received 21st February 2016

Accepted 1st May 2016

DOI: 10.1039/c6ay00518g

www.rsc.org/methods

Ek 4

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Çiğdem ER ÇALIŞKAN

Doğum tarihi ve yeri: 04.07.1986 Elazığ

Medeni hali: Evli

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Y. lisans	Kimya	Fırat Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya/Analitik	Fırat Üniversitesi	2009

Yabancı Dil: İngilizce

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. N. M., Karaaslan, B. F., Senkal, C., Er, H., Avcı, M., Yaman, Solid phase extraction and determination of nickel in water samples by using novel thiol-containing sulfonamide polymeric resin and atomic absorption spectrophotometer, Spectrosc. Spectral Anal., 31(8): 2243-2248, 2011.
2. M., Yaman, M., Ince, E., Erel, E., Cengiz, T., Bal, C., Er, F., Kilicel, Distribution study of U, V, Mo and Zr in different sites of Lakes Van and Hazar, river and seawater samples from the eastern of Turkey by ICP-MS, CLEAN - Soil, Air, Water, 39(6): 530-536, 2011.
3. C., Er, B. F., Senkal, M., Yaman, Determination of lead in milk and yoghurt samples by solid phase extraction using a novel aminothioazole-polymeric resin, Food Chem., 137 (1-4): 55-61, 2013.
4. H., Ciftci, C., Er, Solid-phase extraction and separation procedure for trace aluminum in water samples and its determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS), Environ Monit Assess, 185(3): 2745-2753, 2013.
5. H., Ciftci, C., Er, O. Yalcinkaya, M.M. Temuz and A. Rehber Turker, High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometric (HR-CS FAAS) Determination of Trace Aluminium and Lead in Water and Some Beverage

Samples After Separation and Preconcentration Procedure, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(6): 579-593, 2014.

6. H., Ciftci, C., Er, Solid phase extraction of lithium ions from water samples using K-Birnessite with Layer-structure material form (KBRLSM), *Desalination and Water Treatment*, 56(1): 216–222, 2015.

7. H., Ciftci, C., Er, M., Ozkan, Determination of aluminum from water samples and dialysis fluids after separation/preconcentration on Duolite XAD-761 polymeric resin, *Desalination and Water Treatment*, 57(15): 6916-6924, 2016.

8. H., Ciftci, C., Er, O., Kalender, O., Yalcinkaya, and A. R., Turker, A Solid Phase Extraction Application of Hybrid Nano B_2O_3/ZrO_2 for Separation and Determination of Trace Indium in Environmental Samples, *Spectroscopy and Spectral Analysis* 11-Jan-2016 (Accepted)

9. E.,Kariptas, C., Er, E., Kiray and H., Ciftci, Determination Trace Silver by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS) After Separation/Preconcentration on *Rhodococcus Ruber* Bacterial Biomass, *Analytical Methods*, 8: 4285–4292, 2016.