

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇEŞİTLİ ÇEVRESEL VE GIDA ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ
İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME**

DOKTORA TEZİ

Hamide ELVAN BAYRAK

NİSAN 2014

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇEŞİTLİ ÇEVRESEL VE GIDA ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ
İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME**

Hamide ELVAN BAYRAK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 01.04.2014
Tezin Savunma Tarihi : 18.04.2014**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
İkinci Danışmanı : Doç. Dr. Volkan Numan BULUT**

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Hamide ELVAN BAYRAK tarafından hazırlanan

**ÇEŞİTLİ ÇEVRESEL VE GIDA ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ
İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 01/04/2014 gün ve 1547 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınav sonunda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Üye : Prof. Dr. Ümmühan OCAK

Üye : Doç. Dr. Hasan GENÇ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında sentezlenen dört ligant kullanılarak çeşitli eser elementlerin ayrılması, zenginleştirilmesi ve çeşitli çevresel ve gıda numunelerinde tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca bilgilerimi, desteklerini ve deneyimlerini hiç esirgemeyen Doktora birinci danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye ve Doktora ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Volkan Numan BULUT'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alarak çalışmalarına katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK'e ve Doç. Dr. Hasan GENÇ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Celal DURAN'a ve Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım ligantları sentezleyen ve karakterizasyonlarını yapan Dr. Hacer BAYRAK'a ve ekibine ve Yrd. Doç. Dr. Nurhan GÜMRÜKÇÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları esnasında yardımını esirgemeyen ve her zaman yanımda olduğunu bildiğim değerli arkadaşım Arş. Gör. Nurcan ÖZTÜRK'e ve diğer çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve her zaman yanımda olup beni destekleyen sevgili anneme, babama ve bütün aileme ve eşimin ailesine sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Sabır, özveri ve sonsuz desteğinden dolayı sevgili eşim Ertuğrul BAYRAK'a ve hayattaki tüm yorgunluğumu alarak bana güç veren oğlum Kemal'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hamide ELVAN BAYRAK
Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum “Çeşitli Çevresel Ve Gıda Örneklerinde Eser Element Tayini İçin Yöntem Geliştirme” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 18/04/2014

Hamide ELVAN BAYRAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR DİZİNİ	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	3
1.3. Zenginleştirme Yöntemleri	4
1.3.1. Birlikte Çöktürme.....	4
1.3.2. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu.....	5
1.3.3. Elektrolitik Biriktirme	6
1.3.4. İyon Değişirme.....	6
1.3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	7
1.3.6. Buharlaştırma	8
1.3.7. Katı Faz Ekstraksiyonu	8
1.3.7.1. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonlarında Kullanılan Dolgu Maddeleri	11
1.3.7.1.1. Amberlite XAD Reçinelerinin Özellikleri	12
1.3.7.1.2. Yüzeyde İyonların Adsorpsiyonu.....	13
1.3.7.1.3. Çözültiden Adsorpsiyon İzotermi	14
1.3.7.1.3.1. Langmuir İzoterm Modeli	15
1.3.7.1.3.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	17
1.3.7.2. Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizmaları	18
1.3.7.3. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri.....	20
1.3.7.3.1. Çalkalama Tekniği	20
1.3.7.3.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme	20

1.3.7.3.3.	Kolon Tekniği	20
1.3.7.4.	Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Avantajları	21
1.3.7.5.	Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminde Yeni Eğilimler.....	22
1.3.7.6.	Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	24
1.4.	Analizi Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri.....	28
1.4.1.	Kadmiyum.....	29
1.4.2.	Bakır.....	30
1.4.3.	Altın.....	30
1.4.4.	Paladyum.....	32
1.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	33
1.5.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları.....	34
1.5.1.1.	Işın Kaynağı	34
1.5.1.1.1.	Oyuk Katot Lambaları.....	34
1.5.1.1.2.	Elektrotsuz Boşalım Lambaları	35
1.5.1.2.	Atomlaştırıcılar.....	36
1.5.1.2.1.	Alevli Atomlaştırıcılar.....	36
1.5.1.2.2.	Alevsiz Atomlaştırıcılar	38
1.5.1.3.	Monokromatör.....	39
1.5.1.4.	Dedektörler.....	39
1.5.2.	AAS'de Girişimler	39
1.5.2.1.	Kimyasal Girişimler	40
1.5.2.2.	Fiziksel Girişimler.....	40
1.5.2.3.	İyonlaşma Girişimleri.....	41
1.5.2.4.	Spektral Girişimler	41
1.5.2.5.	Zemin Girişimi	42
1.5.3.	AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	43
1.5.3.1.	Duyarlık.....	43
1.5.3.2.	Doğruluk.....	43
1.5.3.3.	Keskinlik	44
1.5.3.4.	Gözlenebilme Sınırı	44
1.5.3.5.	Tayin Sınırı	44
1.5.3.6.	Dinamik (Doğrusal) Aralık	45
1.5.4.	AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri	45
1.5.4.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	45

1.5.4.2.	Standart Ekleme Yöntemi	46
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	48
2.1.	Kullanılan Cihazlar	48
2.2.	Kullanılan Reaktifler	48
2.3.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	49
2.3.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	49
2.3.2.	Ligant Çözeltilerin Hazırlanması	50
2.3.3.	Kolon Dolgu Maddelerinin Hazırlanması	52
2.3.4.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	52
2.4.	Geliştirilen Yöntemler.....	52
2.5.	Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler	54
2.6.	Çevresel Numunelerin Analizi	54
3.	BULGULAR	56
3.1.	Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu	56
3.1.1.	Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi	56
3.1.2.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi	60
3.1.3.	Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi.....	65
3.1.4.	Geri Kazanım Üzerine Sıyırma Çözeltisi Türünün Etkisi.....	68
3.1.5.	Geri Kazanım Üzerine Sıyırma Çözeltisi Hacminin Etkisi.....	72
3.1.6.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi.....	75
3.1.7.	Reçine Kapasitesi	79
3.1.8.	Yabancı İyon Etkisi.....	87
3.1.9.	Yöntemlerin Analitik Performansları.....	91
3.1.10.	Metot Validasyonu	93
3.1.10.1.	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları.....	93
3.1.10.2.	Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	95
3.1.10.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları	99
3.1.11.	Gerçek Numune Uygulamaları.....	100
4.	TARTIŞMA	102
5.	SONUÇLAR	108
6.	KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

ÇEŞİTLİ GIDA NUMUNELERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ İÇİN ANALİTİKSEL
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Hamide ELVAN BAYRAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
2014, 119 Sayfa

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon yöntemi ile 4 farklı ligandın, bazı eser elementlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, bir ligandın 0.5 M'lık HNO_3 'lü ortamda Au(III)'ün seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, bir ligandın 0.5 M'lık HNO_3 'lü ortamda Au(III) ve Pd(II)'nin ve iki ligandın ise pH 6.0'da Cu(II) ve Cd(II)'nin ile eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Analitler alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Analit iyonların geri kazanımlarına etki eden pH, ligant miktarı, sıyırma çözeltisi türü ve hacmi, numune hacmi gibi çeşitli analitik parametreler incelenerek geliştirilen yöntem optimize edilmiştir. Ayrıca iyonların yöntemlerin üzerine bozucu etkileri incelenmiştir. Yöntemlerin analitik performansları, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve bağıl standart sapma (BSS) değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Yöntemlerin doğruluğu standart referans materyal analizi (CRM-SA-C Sandy Soil C ve CRM TMDW-500 Drinking Water) analizi ve ekleme/geri kazanma testleri ile kanıtlanmıştır. Yöntemler, çeşitli çevresel katı ve sıvı numunelerde ve gıda numunelerinde analit iyonların belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Eser element, ayırma ve zenginleştirme, katı faz ekstraksiyonu, FAAS

PhD. Thesis

SUMMARY

DEVELOPMENT METHOD FOR DETERMINED TRACE ELEMENT FROM SOME
FOOD AND ENVIRONMENTAL SAMPLES

Hamide ELVAN BAYRAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Mehmet TÜFEKÇİ
2014, 119 Pages

In this work, the usage of four different ligands in separation and preconcentration of some trace metal ions by using solid phase extraction. From the obtained results, it was seen that, a one ligand can be used for selective separation and preconcentration of Au(III) ions at 0.5 M of HNO₃ medium, another ligand can be used for simultaneous separation and preconcentration of Au(III) and Pd(II) ions at pH 6.0 and other two ligands can be used for simultaneous separation and preconcentration of Cu(II) and Cd(II) ions at pH 6.0 by using solid phase extraction. Analyte ions were determined by using atomic absorption spectrophotometric method. The developed methods were optimized by examining some analytical parameter such as pH, ligand amount, elution solvent type and volume and sample volume. In addition, the interference effects of the matrix ions on the developed methods were investigated. Analytical performance of the methods were evaluated by calculating the values of limit of detection limit (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standard deviations (RSD). The accuracy of the methods were proved by test of analyte spiked/recovery and standard materials (CRM-SA-C Sandy Soil C and CRM TMDW-500 Drinking Water analysis. The developed methods were successfully applied to environmental solid and liquid samples and food samples.

Key Words: Trace element, separation and preconcentration, solid phase extraction, FAAS

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Katı faz ekstraksiyon kolonu	9
Şekil 2. Katı faz ekstraksiyonu yönteminin basamakları	9
Şekil 3. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan reçineler	11
Şekil 4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nin temel kısımları.....	34
Şekil 5. Oyuk katot lamba	35
Şekil 6. Elektrotsuz boşalım lambaları.....	36
Şekil 7. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler	37
Şekil 8. Sürekli ışık kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi	42
Şekil 9. Kalibrasyon grafiği	46
Şekil 10. Standart ekleme grafiği	47
Şekil 11. L1 ligandının molekül yapısı	50
Şekil 12. L2 ligandının molekül yapısı	51
Şekil 13. L3 ligandının molekül yapısı	51
Şekil 14. L4 ligandının molekül yapısı	52
Şekil 15. L1 ligandının ve L1-Au(III) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu	56
Şekil 16. L2 ligandının ve L2-Au(III) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu.....	57
Şekil 17. L2 ligandının ve L2-Pd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu.....	57
Şekil 18. L3 ligandının ve L3-Cu(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu	58
Şekil 19. L3 ligandının ve L3-Cd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu	58
Şekil 20. L4 ligandının ve L4-Cu(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu	59
Şekil 21. L4 ligandının ve L4-Cd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu	59
Şekil 22. L1 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda)).....	60
Şekil 23. L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	61
Şekil 24. L1 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	62

Şekil 25. L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları üzerine HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi (Numune Hacmi 50 mL, <i>n</i> :3, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	63
Şekil 26. L3 ile Cu(III) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, <i>n</i> :3, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda)).....	64
Şekil 27. L4 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, <i>n</i> :3, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda)).....	65
Şekil 28. Au(III) geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi (0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, <i>n</i> :3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	66
Şekil 29. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımları üzerine L2 miktarının etkisi (0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, <i>n</i> :3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	67
Şekil 30. Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımları üzerine L3 miktarının etkisi (pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, <i>n</i> :3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	68
Şekil 31. Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımları üzerine L4 miktarının etkisi (pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, <i>n</i> :3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	69
Şekil 32. Sıyırma çözeltisi hacminin L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi	72
Şekil 33. Sıyırma çözeltisi hacminin L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi	73
Şekil 34. Sıyırma çözeltisi hacminin L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi	74
Şekil 35. Sıyırma çözeltisi hacminin L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi	75
Şekil 36. L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (0,5 molL ⁻¹ HNO ₃ 'lü ortam, 4,0 µg Au(III))	76
Şekil 37. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ 'lü ortam, 4,0 µg Au(III) ve 4,0 µg Pd(II))	77
Şekil 38. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH 6,0, 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II))	78
Şekil 39. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH 6,0, 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µgCd(II))	79
Şekil 40. Amberlite XAD-4 reçinesinin Au(III) kapasitesinin tayini için (L1), (a) C _e -q _e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C _e /q _e 'ye karşı C _e grafiği.....	81
Şekil 41. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Au(III) kapasitesinin tayini için (L2), (a) C _e -q _e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C _e /q _e 'ye karşı C _e grafiği.....	82
Şekil 42. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Pd(II) kapasitesinin tayini için (L2), (a) C _e -q _e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C _e /q _e 'ye karşı C _e grafiği.....	83

- Şekil 43. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cu(II) kapasitesinin tayini için (L3),
(a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği..... 84
- Şekil 44. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cd(II) kapasitesinin tayini için (L3),
(a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği..... 85
- Şekil 45. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cu(II) kapasitesinin tayini için (L4),
(a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği..... 86
- Şekil 46. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cd(II) kapasitesinin tayini için (L4), (a)
 C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoter modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği 87

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çeşitli XAD reçinelerinin spesifik özellikleri.....	13
Tablo 2. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler ve polariteleri	19
Tablo 3. AAS’de kullanılan çeşitli alev türleri.....	38
Tablo 4. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program	55
Tablo 5. pH’ın geri kazanıma etkisi (L1)	60
Tablo 6. pH’ın geri kazanıma etkisi (L2)	61
Tablo 7. HNO ₃ konsantrasyonunun geri kazanıma etkisi (L1)	62
Tablo 8. HNO ₃ konsantrasyonunun geri kazanıma etkisi (L2)	63
Tablo 9. pH’ın geri kazanıma etkisi (L3)	64
Tablo 10. pH’ın geri kazanıma etkisi (L4)	65
Tablo 11. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L1)	66
Tablo 12. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L2)	67
Tablo 13. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L3)	68
Tablo 14. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L4)	69
Tablo 15. Sıyırma çözeltili türünün L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanıma etkisi	70
Tablo 16. Sıyırma çözeltili türünün L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi	70
Tablo 17. Sıyırma çözeltili türünün L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi	71
Tablo 18. Sıyırma çözeltili türünün L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi	71
Tablo 19. Sıyırma çözeltili hacminin geri kazanıma etkisi (L1)	72
Tablo 20. Sıyırma çözeltili hacminin geri kazanıma etkisi (L2)	73
Tablo 21. Sıyırma çözeltili hacminin geri kazanıma etkisi (L3)	74
Tablo 22. Sıyırma çözeltili hacminin geri kazanıma etkisi (L4)	75
Tablo 23. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L1).....	76
Tablo 24. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L2).....	77
Tablo 25. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L3).....	78
Tablo 26. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L4).....	79

Tablo 27. L1 ile yapılan SPE yönteminde Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (0,5 M'lık HNO ₃ 'lü ortam, Au(III) miktarı: 4 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 1 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	88
Tablo 28. L2 ile yapılan SPE yönteminde Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (0,5 M'lık HNO ₃ 'lü ortam, Au(III) miktarı: 4 µg, Pd(II) miktarı:4 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	89
Tablo 29. L3 ile yapılan SPE yönteminde Cu(III) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 6,0, Cu(III) miktarı: 7,5 µg, Cd(II) miktarı:2,5 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 7,5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	90
Tablo 30. L4 ile yapılan SPE yönteminde Cu(III) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 6,0, Cu(III) miktarı: 7,5 µg, Cd(II) miktarı:2,5 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 2,5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L ⁻¹ HCl (asetonda))	91
Tablo 31. Au(III) tayini için L1 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı	92
Tablo 32. Au(III) ve Pd(II) tayinleri için L2 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı	92
Tablo 33. Cu(II) ve Cd(II) tayinleri için L3 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı	92
Tablo 34. Cu(II) ve Cd(II) tayinleri için L4 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı	93
Tablo 35. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)	93
Tablo 36. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)	94
Tablo 37. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)	94
Tablo 38. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)	95
Tablo 39. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, anot çamuru ve altın cevheri miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 5 mL).....	95

Tablo 40. L2 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, anot çamuru ve altın cevheri miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)	96
Tablo 41. L2 ile Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, anot çamuru ve elektronik atık miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL).....	96
Tablo 42. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL).....	97
Tablo 43. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL).....	98
Tablo 44. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, son hacim: 5 mL)	99
Tablo 45. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (0,5 M HNO ₃ 'lü ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, son hacim: 2 mL)	99
Tablo 46. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (pH: 6,0, CRM-SA-C Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL son hacim: 2 mL).....	99
Tablo 47. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (pH: 6,0, CRM-SA-C Sandy Soil C, miktarı: 0,250 g, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL son hacim: 2 mL).....	100
Tablo 48. Gerçek numune matriksinde Au(III) tayini (L1) (Deniz suyu ve dere suyu: 250 mL, anot çamuru ve altın cevheri: 0,100 g, toprak: 0,750 g, son hacim: 5 mL).....	100
Tablo 49. Gerçek numune matriksinde Au(III) (L2) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL, altın cevheri: 0,100 g, anot çamuru ve toprak: 0,750 g, son hacim: 2 mL).....	100
Tablo 50. Gerçek numune matriksinde Pd (II) tayini (L2) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL,anot çamuru ve toprak: 0,750 g, elektronik atık: 0,500g, son hacim: 2 mL)	100
Tablo 51. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L3)(Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL (Cu(II) için) 250 mL (Cd(II) için), son hacim: 2 mL)	101
Tablo 52. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L3) (Pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)	101

- Tablo 53. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L4) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL (Cu(II) için) 750 mL Cd(II) için, son hacim: 2 mL) 101
- Tablo 54. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L4) (Pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kuru, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL) 101

KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Absorbans
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
b	: Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit ($L \text{ mg}^{-1}$)
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Celsius
C_e	: Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})
C_0	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
DHMP	: 4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin
DCHNAQ	: 2,3-dikloro-6-(3-karboksi-2-hidroksi-1-naftilazo)quinoksalin
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
$F_{T/M}$: Zenginleştirme katsayısı
GS	: Gözlenebilme sınırı
ICP-AES	: İndüklenmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
M^0	: Yüksüz bir atom veya molekül
M^+	: M türünün iyonu
PAN	: 1-(2-piridilazo)2-naftol
PAR	: 4-(2-piridazol)
Q_0	: Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı
Q	: Zenginleştirme sonrası ortamda bulunana analit miktarı
q_e	: 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
R	: Geri kazanım
R_L	: Langmuir izoterm modelinde ayırma faktörü ya da denge parametresi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction)
TS	: Tayin sınırı
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRFS	: X-ışınları Floresans Spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Hızlı nüfus artışı ve kentleşme sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği, endüstriyel ve teknolojik faaliyetlerdeki gelişmelere paralel olarak artmıştır. Üretim tekniklerinden kaynaklanan kirlilik, petrol türevleri ve deterjanlar gibi üretim atığı yan ürünlerinin kontrolsüzce çevreye atılması ve verim artışı için kullanılan katalizörler, kimyasal gübreler, bitki ve hayvan ilaçları ve hormonlar ile bunların atıkları sağlıklı yaşamı tehdit etmektedir. Teknoloji ve çevre kirlenmesinin bozucu ve zararlı etkileri daha çok kimyasal etkinlikler sonucu sağlıklı yaşamı tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır [1,2]. Gıda maddelerine bulaşan toksik kirleticiler içinde insan sağlığını en çok tehdit eden ve zararlı olarak bilinenler ağır metallerdir. Eser miktarda alındıklarında bir dereceye kadar zararlı etkisi gözlenmeyen ağır metaller, canlı yapısında birikmeye olan eğilimleri nedeniyle, etkili dozlara ulaşıp ciddi rahatsızlıklara ve hata ölümlere yol açabilmektedir. Bu zararlı etkileri önlemek ve denetim altında tutmak için, eser metal tayinlerinin önemi gün geçtikçe artmaktadır [3].

Eser element terimi; litresinde mg (ppm) ya da litresinde μg (ppb) düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini ise; büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılır [4-6]. Eser elementler buldukları ortamda çok düşük derişimde oldukları için alevli aatomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), X-ışınları floresans spektroskopisi (XRFS) ve nötron aktivasyon analizi gibi aletli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilebilirler [7-9]. Eser elementlerin tayininde, matriks etkisi ve düşük element derişimi olmak üzere iki temel problemle karşılaşılır. Eser element derişiminin çok düşük olması nedeniyle, gözlenebilme sınırları düşük bazı aletlerle doğrudan tayin edilmeleri zordur. Bunun yanında eser elementin bulunduğu ortam (matriks) bozucu etki gösterebilir. Yeterli duyarlık ve gözlenebilme sınırlarının elde edilebilmesi için eser elementin bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir.

Eser element analizinde karşılaşılan bu tür problemleri çözmek için önderiştirme ve zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır. Eser elementlerin analit içinde bulunduğu ortamdan izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortama alınması işlemlerine “ayırma yöntemleri” denir. Zenginleştirme işlemleri ile de; çok miktarlarda ve farklı türde bileşenlerden oluşan matriks içinden düşük derişimdeki eser elementler ayrılarak daha küçük hacimli ve daha saf ikinci bir ortama alınır. Böylece eser elementin derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artar. Matriksten gelebilecek girişimler azaltılır ve ayrıca standart ve numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır. Zenginleştirme işlemi ile daha basit ve alete uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanarak daha doğru ve tekrarlanabilir tayinler yapılabilmektedir.

Eser elementlerin buldukları ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla; birlikte çöktürme [10,11], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [12-14], elektrolitik biriktirme [15,16], iyon değiştirme [17], bulutlanma noktası ekstraksiyonu [18-20] ve katı faz ekstraksiyonu [21-23] gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanır. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi; kolay ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, absorbanın tekrar kullanılabilmesi, az miktarda organik çözücü kullanıldığı için ucuz ve çevre dostu olması ve farklı yöntemlerle kombine kullanılabilmesi gibi üstünlüklerinden dolayı eser elementlerin önderiştirilmesi ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [24, 25].

Bu çalışmada, literatüre göre daha önce sentezlenmiş olan çeşitli organik karakterli bileşiklerin, katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III), Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Co(II), Au(III), Pd(III) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda; 2-piridin-5-(4-tolil)-1,3,4-oksadiazol ligandının 0,5 mol L⁻¹ HNO₃'lü ortamda Au(III) için seçici olduğu görülmüştür. N-(4-metilfenil)-2-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]asetil}hidrazinkarbotiyoamit ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının; etil [3-(siyanometil)-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4il]karbamat ve 4-(4-metilfenil)-5-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil}-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, pH, ligant miktarı, numune hacmi, sıyırma çözeltisi türü ve hacmi, yabancı iyon etkisi gibi faktörlerin geri kazanım üzerine etkileri incelenmiştir. Belirlenen en uygun şartlarda yöntemin kesinliği, tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Ayrıca bu ligantlarla çalışılan eser

elementlerin çeşitli çevresel katı, gıda ve su numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri yapılarak yöntemin doğruluğu belirlenmeye çalışılmıştır.

1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Yetişkin insan vücudunda Cr, Co, Fe, Mn, Cu, Zn ve Se gibi bazı eser elementlerin toplam miktarı yaklaşık 10 g'dır. Bu elementler bazı biyolojik olaylardaki görevlerinden dolayı fazla ya da eksik alınmaları olumsuz etkilere neden olur. Bu nedenle bu elementlerin besinler yanında içme suyunda, doğal sularda ve toprak örneklerinde kontrolleri önemlidir. Metal işleme gibi endüstriyel tesislerin deşarj sularından kaynaklanan ağır metaller, suları kirletmekte ve dolaylı olarak bütün canlıları tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle eser elementlerin su, toprak ve sediment gibi çevresel örneklerden analizleri önemlidir.

Eser elementlerin çeşitli spektroskopik aletlerle doğrudan tayinlerinde gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için, eser derişimin tayin sınırını üzerinde olması gerekir. Ayrıca matriks (metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler) adı verilen ortam eser element analizinde olumsuz etki yapabilir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortama içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanır [5,9].

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıda belirtilen bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar:

- Eser elementler, buldukları hacimden daha küçük bir hacim içine alındığında derişimleri arttığı için yöntemin tayin kapasitesi artırılmış olur.
- Eser elementler, uygun ortama alındığından matriksten kaynaklanan girişimler giderilir, dolayısıyla duyarlık artar.
- Büyük miktardaki başlangıç numuneleriyle çalışılabileceğinden numunenin homojen olmamasından kaynaklanabilecek hatalar önlenmiş olur.
- Eser elementler, ayırma işlemi ile bilinen bir ortam içine alındığından standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Numune matriksinden kaynaklanan zemin girişimleri azaltılır.
- Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yönteminin değerlendirilmesinde iki kriter önemlidir. Bunlar; geri kazanım verimi ve zenginleştirme katsayısıdır. Geri kazanım verimi R ile gösterilir.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analit miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası ortamda bulunana analit miktarı

İdeal bir ayırmada geri kazanım verimi, %100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada %95'lik geri kazanım verimi de yeterlidir.

Zenginleştirme katsayısı ise, aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriks, T analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{C_t/C_m}{Q_T/Q_T} \quad (2)$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı

Formülden de anlaşılacağı gibi matriks etkisi zenginleştirme faktörünü etkilemektedir.

1.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleri olarak, birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyon, elektrolitik biriktirme, iyon değiştirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, buharlaştırma ve katı faz ekstraksiyonu sıralanabilir.

1.3.1. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır.

Analizi yapılacak elementin ortamdaki miktarı çok küçük olması nedeniyle doğrudan çöktürülerek ayırmak mümkün değildir. Bu nedenle çökelek oluşumu sırasında çözültide bulunan yabancı iyonlar ana çökelek üzerinde safsızlık şeklinde toplanarak zenginleştirilir. Birlikte çöktürme, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiğinde istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu ve hapsedme mekanizmalarıyla açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu, toplayıcı çökelek oluşurken çökeleğin anyon ya da katyonların bulunduğu örgü noktalarına ortamda bulunan başka bir iyonun girerek yer değiştirmesidir.

Hapsedme birlikte çöktürme olayında hızlı kristal oluşumu sırasında çökelek yüzeyinde tutunan ya da arada kalan iyonların çökelek içerisinde adsorplanması veya hapsolmesi ile gerçekleşir. Hapsedme olayı genellikle koloidal çökeleklere ve hızlı çökme olduğu durumlarda daha etkindir [26].

Eser elementlerin inorganik ya da organik bazlı toplayıcı bir çökelek üzerinde adsorplanmasına dayanır. Bu mekanizmada yüzey her zaman bir elektriksel yük taşıdığından zıt yüklü iyonların yüzey üzerinde tutunarak birlikte çökmesi sağlanır [27].

Birlikte çöktürme yöntemi ile eser elementlerin hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir.

1.3.2. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu

Ekstraksiyon uygun bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin bir başka faz içine alınması olayıdır. Bu fazlardan biri genellikle su iken diğeri su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Ekstraksiyon yöntemiyle eser element analizi genellikle iki şekilde uygulanır. Birinci yöntemde eser elementler şelatları ya da değişik iyon kompleksleri halinde ana bileşenden ayrılır ve organik faza geçer. Diğeri yöntemde ise ana bileşen ortamdaki uzaklaşırken eser elementler sulu fazda kalır. Eser element tayininde ilk uygulama daha yaygın olarak kullanılır [28].

Ekstraksiyon işleminde seçicilik, pH, ligant, sulu fazdaki yan tepkimeler, çözücü türü, elektrolit ve sıcaklık gibi değişkenler kullanılarak sağlanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi fazla miktarda çözücü kullanılması, iş fazlalığı, emülsiyon oluşum eğilimi, düşük

otomasyon potansiyeli gibi dezavantajları vardır. Ancak yüksek zenginleştirme faktörleri, basit ve hızlı kullanımı, matriks etkisinin kolay ortadan kaldırılması ve yüksek örnek kapasitesi gibi avantajları nedeniyle eser elementler için zenginleştirme yöntemi olarak kullanılmaktadır [29-31].

1.3.3. Elektrolitik Biriktirme

Eser elementleri zenginleştirilmesinde potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri (anodik sıyırma) yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrolizle uygun şartlar sağlanarak eser elementlerin çalışma elektrodu üzerine birikmesi sağlanır. Metal iyonlarının elektrot üzerinde elektrolitik olarak birikmelerine elektrodun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, elektrolit ve numunenin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler etki eder. Çalışma elektrodu olarak genellikle civa elektrodu ve platin elektrodu kullanılır.

Anodik sıyırma yöntemlerinde ise elektrot üzerinde toplanan metaller anodik sıyırma ya da fiziksel veya kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır. Anodik sıyırma yöntemlerinde elementin biriktirildiği elektrot anot olarak bağlanır. Diğer yöntemde ise elektrot üzerine biriken metaller asit yardımıyla çözülerek elektrottan ayrılır [32].

1.3.4. İyon Değişirme

İyon değişirme yöntemi, çözelti içinde bulunan iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi esasına dayanır. Bu yöntemde örnek çözeltisi iyon değiştirici reçineden geçirilirken matriks tutunmadan eser elementlerin tutunmasıyla seçicilik sağlanır. Reçinede tutunan eser elementler küçük hacme alınmasıyla zenginleştirme sağlanmış olur.

İyon değiştirmede kullanılan reçineler anyon ya da katyon değiştirici özelliğe sahip büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Katyon değiştirici reçinelerin yapısında –SO₃H, –COOH ve –OH gibi fonksiyonel gruplar bulunur. Anyon değiştirici reçinelerde ise –NR⁺, –NR₂, –NHR, –NH₂ gibi gruplar vardır. Bazı maddelerde hem anyon hem katyon değiştirme yeteneğine sahip amfoterik maddelerdir. Bu maddeler kuaterner amonyum grupları içerirler.

İyon değiştiriciler suda çözünmemeli, iyonlaşabilir fonksiyonel gruplar içermeli ve gözenekli yapıda olmalıdır. Eser element analizinde kullanılacak iyon değiştirici seçiminde ayrıca reçinenin seçimliliğine, iyon değiştirme kapasitesine, iyon değiştirme hızına, iyon değişim işleminin tersinirliğine, fiziksel inertliğe ve su ile şişmemesine dikkat edilmelidir [5].

1.3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, organik bileşikleri ayırmanın yanında eser elementlerin zenginleştirilmesinde de sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemde ayrılması istenen metal iyonunu içeren çözelti ortamına kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonunun kompleksi oluşturulur. Ardından ortama ilave edilen yüzey aktif madde ile su içerisinde hidrofobik hücreler oluşturulur. Uygun şartlar (pH, sıcaklık vb.) sağlanarak çözeltide bulunan yüzey aktif maddenin yapısına göre bulutlanma noktası değerine kadar çözelti ısıtılır. Bulutlanma noktasının üzerinde çözelti iki faza ayrılır. Bu iki fazda biri yüzey aktif maddece zengin olan faz, diğeri ise sulu fazdır. Santrifüj işleminde sonra buz banyosu veya buzdolabında soğutulur. Hidrofobik türler misellerin hidrofobik bölgeleriyle etkileşerek yüzey aktif maddece zengin faza geçerek küçük bir hacimde deriştirilmiş olur.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle noniyoniktir. İyonik yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktaları yüksek olduğu için hem deneysel şartlar zorlaşır hem de metal-ligant kompleksinin tekrar bozunmasına neden olduğu için tercih edilmezler [33, 34].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi basit, hızlı, düşük maliyetli, verimi yüksek ve yüksek zenginleştirme faktörü olan bir ayırma yöntemidir. Ayrıca kullanılan yüzey aktif maddeler çevreye zararlı olmadığı için çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntem birçok biyolojik ve gıda örneklerine de uygulanabilir. Bunların yanında, yöntemin faz ayırımının ardından oluşan vizkozitesi yüksek yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü sorun oluşturmaktadır. Elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın vizkozitesi yüksek olduğu için tayin yöntemi öncesi seyreltilmelidir. Bu durum zenginleştirme faktörünün düşmesine neden olur. Ayrıca yöntemin mekanizmasının tam olarak aydınlatılamaması da diğer bir dezavantajdır.

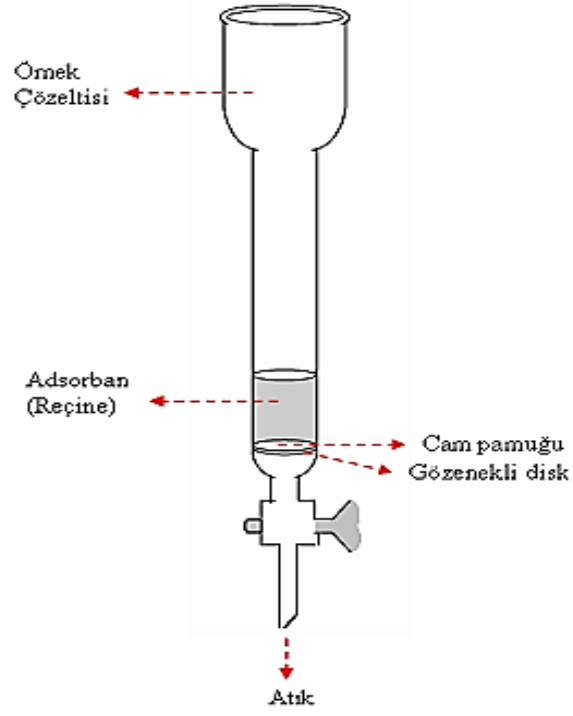
1.3.6. Buharlaştırma

Uçucu bileşiklerin veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüşebilen bazı elementler için uygun bir yöntemdir. Yöntem ya matriksin ya da eser elementin uçuculaştırılması ile gerçekleştirilir. Yöntemin uygulanabilmesi için matriksle eser element arasında uçuculuk farkının fazla olması gerekir. Prensipte olarak matriks veya eser elementten hangisi daha uçucu ise o uçurulur. AAS’de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanır. İnorganik analizde eser elementlerin uçurularak ayrılması yaygın kullanılan bir yöntem değildir [28, 35].

1.3.7. Katı Faz Ekstraksiyonu

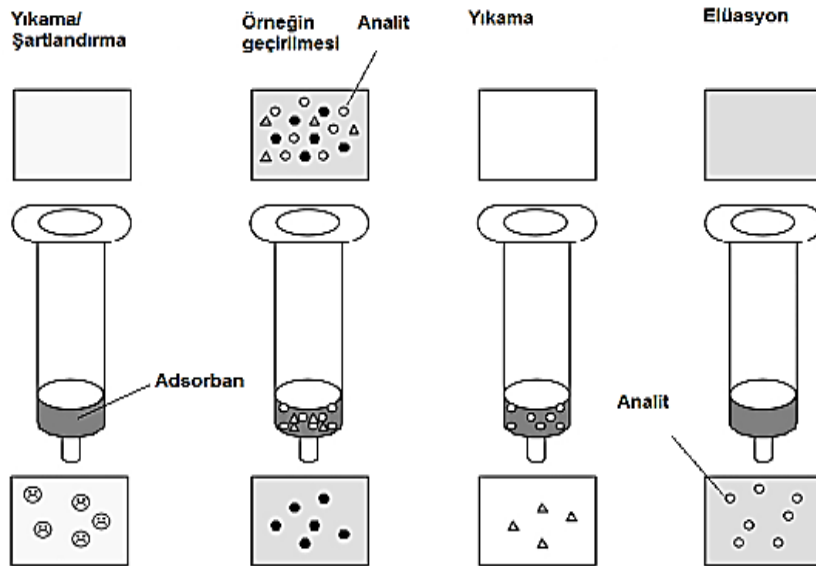
Katı faz ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction (SPE)) 1970’lerin ortalarında sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde düşük derişimdeki analitlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan katı faz ekstraksiyonu yöntemi, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha az çözücü ile daha hızlı ve kolay bir şekilde uygulanmaktadır. SPE yöntemi çevre, gıda, klinik, ilaç ve endüstride uygulanabilen etkin bir ayırma zenginleştirme yöntemidir [36, 37].

Katı faz ekstraksiyonu yönteminin temel prensibi, analitin büyük hacimdeki bir çözelti ortamından katı faz ortamına ekstrakte edilmesi ve daha sonra küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınmasıdır. Yöntem, sıvı örneğin kartuş, reçine veya disk gibi analitleri tutan bir kolondan (Şekil 1) geçirilmesi ve daha sonra tutunan analitlerin uygun bir çözücü ile geri kazanılmasını içermektedir. SPE yöntemi eser elementlerin karmaşık matrikslerden ayrılması ve zenginleştirilmesi tekniği olarak hızla gelişmektedir [38, 39].



Şekil 1. Katı faz ekstraksiyon kolonu

Katı faz ekstraksiyon yöntemi Şekil 2’de gösterildiği gibi dört basamaktan oluşmaktadır.



Şekil 2. Katı faz ekstraksiyonu yönteminin basamakları

İlk basamak katı fazın örneğin çözücüsü ile aynı olan bir çözücü ile şartlandırılmasıdır. Bu basamak dolgu maddesinin ıslanması ve fonksiyonel grupların şartlandırılması sağlandığı için önemli bir basamaktır. Ayrıca bu basamak başlangıçta katı adsorban üzerinde bulunan kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlarken kolon içerisinde bulunan havayı uzaklaştırarak boş hacimlerin çözücü ile dolmasını sağlar. Şartlandırma ve örnek geçirme basamakları arasında adsorban kuru olmamalıdır. Aksi halde, analitler yeteri kadar tutunmaz ve düşük geri kazanımlar elde edilir.

İkinci basamak, örneğin katı faz bulunan kolondan yerçekimi, pompa, vakum ya da otomatik sistemler kullanılarak geçirilmesidir. Örneğin kolondan geçirilme hızı analitlerin yeteri kadar tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybını ve kolonun tıkanmasını önleyecek kadar hızlı olmalıdır.

Üçüncü basamakta, katı fazın üzerinde tutunmuş olabilecek matriks bileşenlerini uzaklaştırmak için zayıf elüsyon özelliğinde uygun bir çözücü ile katı adsorbanın yıkanması işlemidir. Bu basamak isteğe bağlıdır.

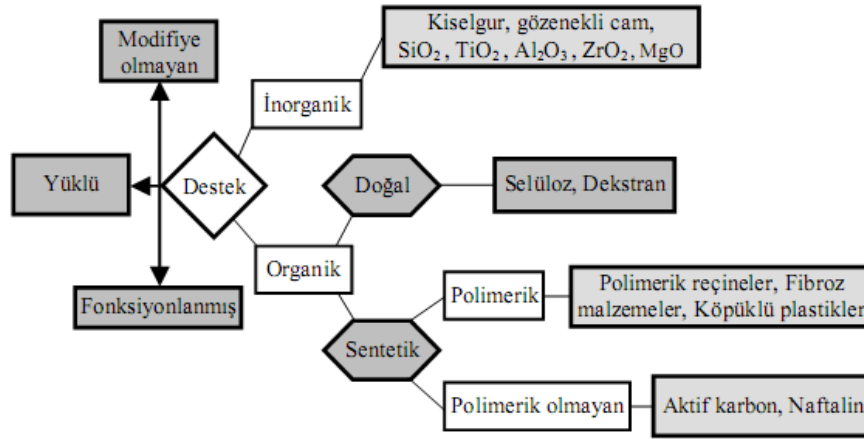
Dördüncü basamak, adsorban bileşenlerini almayacak uygun bir çözücü ile analitlerin elüsyonudur. Bu basamakta organik veya inorganik birçok bileşik sıyırma çözültisi olarak kullanılabilir. Sıyırma çözültisi hacmi, analitlerin kantitatif geri kazanımını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve akış hızı yeterli elüsyon sağlanması için doğru ayarlanmalıdır [39].

SPE yönteminde analit iyonları kolonda tutunması fiziksel, kimyasal, iyon değiştirme ve şelat oluşturma gibi olaylarla gerçekleşir. Böylece aranan madde matriksteki istenmeyen bileşiklerden ayrılır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi yerçekimi ya da vakum vasıtası ile gerçekleştirilir. Katı faz ekstraksiyon kolonunun yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.

SPE yöntemi ile maddelerin birbirinden ayrılması, analit ile adsorbanın etkin gruplarının etkileşimine bağlıdır. Analit ile adsorbanın etkin grupları arasında iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol- indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları oluşur. Böylece analit girişim yapabilecek matriks bileşenlerinden ayrılmış olur [40].

1.3.7.1. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonlarında Kullanılan Dolgu Maddeleri

Eser elementlerin dolgu maddesi üzerinde adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. SPE yönteminde kullanılan adsorbanlar, inorganik ve organik (doğal ve sentetik polimerler) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. İnorganik yapıları adsorbanlar silika jel, gözenekli cam, C₁₈ bağlı silika jel, SiO₂ ve TiO₂ gibi inorganik oksitlerdir. Organik yapıları adsorbanlar polimerik (reçineler) ve polimerik olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Şekil 3’de katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorban türleri şematik olarak gösterilmektedir [41-44].



Şekil 3. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan reçineler [45]

Genel olarak reçineler iyon değiştirici reçineler, şelat yapıcı reçineler ve adsorpsiyon reçineleri olarak sınıflandırılmaktadırlar.

İyon değiştirici reçineler karşıt yüklü iyonlarla yer değiştirebilen katyonik veya anyonik fonksiyonel grup içerirler. Bu fonksiyonel gruplar silika jel ya da polimerlere (stirendivinilbenzen kopolimeri gibi) kimyasal olarak bağlanırlar.

Eser elementlerle şelat oluşturan farklı fonksiyonel gruplar vardır. Bu fonksiyonel gruplardan yaygın olarak kullanılanları aminler, azo grupları, amitler ve nitriller, oksijen içeren hidroksil, fenol, eter, karboksil grupları, kükürt içeren tiyoller, ditiyokarbamatlar ve tiyoeterlerdir.

Adsorpsiyon reçineleri fonksiyonel gruplarına, polimer esaslı olup olmadıklarına, çapraz bağ sayısına ve gözenek boyutu gibi özelliklerine göre çeşitlilik gösterirler.

Stirendivinil benzen ve akrilik esaslı ticari reçineleri yaygın olarak kullanılan reçinelerdir [46].

Katı faz adsorbanları hidrofobik ya da polar olabilirler. İyonik haldeki metallerin hidrofobik karakterdeki bir katı faza tutunabilmesi için metallerin hidrofobik özellikte kompleks oluşturmaları gerekir. Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Bunun için uygun bir reaktif örneğe ilave edilir ya da reaktif hidrofobik karakterdeki katı faza immobilize edilir. Katı faz seçiminde önemli parametreler;

- Geniş pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak ekstraksiyonu
- Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon
- Adsorpsiyon ve desorpsiyonun hızlı olması
- Rejenere edilebilirlik
- Yüksek tutunma kapasitesi
- Mekaniksel ve kimyasal kararlılıktır [45-49].

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde ayrıca bakteri alg, mantar maya gibi mikroorganizmalar da adsorban olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem biyosorpsiyon denir. Çözeltideki metal iyonları hücre duvarındaki biyopolimerlerde bulunan amin, amid, imidazol, hidroksil, karboksil, fosfat, tiyoeter ve diğer fonksiyonel gruplarla tutunurlar [50, 51].

1.3.7.1.1. Amberlite XAD Reçinelerinin Özellikleri

Amberlite XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı yapılardır. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

Organik esaslı, sentetik Amberlite reçinelerini, elde edilişleri ve kullanılışları bakımından iyon değiştirici ve adsorban olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlite XAD kopolimerlerinden XAD-1, 2, 4, 5, 16, 1180 ve 2000 vb. polimerik reçineler sayılabilir. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi

reçineler sayılabilir. Her iki yapıdaki Amberlite reçineleri değiştirme/ayırma amaçlı kullanılmaktadır.

Metal şelatların absorban üzerinde tutunmaları iki ayrı şekilde sağlanabilmektedir. Bu tekniklerden biri immobilizasyon tekniğidir. Bu teknikte önce şelat yapıcı, reçine ile reaksiyona sokularak kimyasal bağla reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltisi ile işlem yapılarak metal şelatların reçine üzerinde oluşması sağlanır. Uygun elüsyon çözeltileri kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir. Diğer teknikte ise Amberlite XAD reçineleri dolgu maddesi olarak kolona yerleştirilir. Önceden oluşturulmuş metal şelatlarını içeren çözeltiler kolondan geçirilerek metal şelatların dolgu maddesinde tutunmaları sağlanır. Yaygın olarak kullanılan Amberlite XAD reçinelerinin spesifik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir [52-57].

Tablo 1. Çeşitli XAD reçinelerinin spesifik özellikleri

Reçinenin Adı (Amberlite)	Kimyasal Yapısı	Yüzey Alanı ($m^2 g^{-1}$)	Gözenek Çapı (A°)	Ort. Çapı (μm)	Uygulamaları
XAD 1	Polistren DVB	100	205	250	Küçük molekül türlerinin zenginleştirilmesinde
XAD 2	Polistren DVB	300	90	250	Bazı molekül türlerinin geri kazanımında
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük molekül kütleli türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve antibiyotiklerin ayrılmasında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük molekül kütleli ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında ve enzim saflaştırılmasında
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında ve enzim saflaştırılmasında

1.3.7.1.2. Yüzeyde İyonların Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon gaz, buhar, sıvı veya bir çözeltilde çözünmüş bulunan iyon ya da moleküllerin genelde bir katı yüzeyde tutunarak birikmesi olayıdır. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya absorban, adsorbe edilen maddeye adsorplanan veya adsorbent, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal

maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silikajel, magnezyum silikat, aktif kömür, MgO, kaolin, bentonit, iyon değiştirici reçineler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğüne ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin yüzeyde birikimi adsorbent ve çözücü arasındaki bağlı çekim kuvvetlerine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Çözeltiden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur. Çözünen maddenin denge halindeki dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve sistemin kapasitesini belirleyen önemli bir unsurdur.

Adsorpsiyon çözünmüş tanecikler ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne göre ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma vardır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmışlardır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilecek bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyonu önemli derecede azaltır.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri arasında genellikle kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artar. Adsorbanın yüzeyinin tamamı mono moleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Reaksiyon tek yönlüdür [58-60].

1.3.7.1.3. Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltiden adsorplanmadan kalan adsorbent konsantrasyonu C_e ile, adsorbanın birim kütlesi başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak

tanımlanır. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın adsorbent ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle; mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak çözültüler için ise kütle birimi (mg L^{-1} , mol L^{-1} , ppm vs.) olarak verilir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbent çözültülerini dengeye ulaştırarak elde edilir.

Bir adsorbanın belirli bir adsorbent için adsorpsiyon kapasitesini belirlemede adsorpsiyon denge izotermi ile çalışmak oldukça faydalıdır. Burada bahsedilen denge dinamik dengedir yani moleküllerin yüzeye adsorplanma hızı ile yüzeyden desorplanma hızına eşit olduğu durumdur. Denge durumunda ne adsorbanın yüzeyinde ne de çözültide konsantrasyon değişimi olmaz. Adsorbanın bir adsorbent için adsorpsiyon kapasitesi genellikle üç özelliğin ilişkisini kapsar. Bunlar adsorbanın akışkan fazdaki konsantrasyonu, C_e , adsorbent adsorban üzerindeki konsantrasyonu q_e , sistemin sıcaklığı, T 'dir. Eğer sistemin sıcaklığı sabit tutulsa C_e ve q_e , denge durumunu ifade eden bir grafik oluşturmakta kullanılabilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermidir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için en tanınmış yaklaşımlar Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermidir. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığını bulmak için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanarak grafiğe geçirilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısı r^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir [61,62].

1.3.7.1.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Gaz fazında olduğu gibi sulu fazdan bir katı yüzeyine adsorpsiyonun denge şartlarının incelendiği en tanınmış izoterm modelidir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyin aktif bölgelerine (fonksiyonel gruplar) doğru hareket eden atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki bu yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın moleküller bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Bu durumu açıklayabilmek için

Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir;

- Adsorplanan moleküller sadece monomoleküler bir tabaka oluşturur.
- Adsorbanın aktif bölgeleri homojen bir tabaka oluşturur.
- Adsorpsiyon dengesi dinamiklidir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı ise daha önceden monomoleküler tabakatarfindan örtülmüş yüzeye orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon adsorbent başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca izotermde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

Denkleminin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (4)$$

$q_e = 1$ g adsorbanın adsorpladığı adsorbent miktarı (mg g^{-1})

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi (mg g^{-1})

C_e = Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbent miktarı (mg L^{-1})

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L mg^{-1})

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği doğru teşkil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modele uygunluğuna işaret eder. q_{maks} ve b sırasıyla eğim ve kesim noktasından tayin edilebilir.

q_{maks} adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Ancak özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.

b sabiti, adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç artırıldığında b sabiti de artacaktır.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1+bc_0} \quad (5)$$

Buradaki C_0 (mg L^{-1}) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (mg L^{-1}) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemelen dört olasılık söz konusudur:

- $0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.
- $R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.
- $R_L = 1$ durumunda adsorpsiyon doğrusallığa işaret eder.
- $R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir.

1.3.7.1.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Langmuir ile birlikte en çok tanınan ve uygulanan bir diğer izoterm modeli de Freundlich izoterm modelidir. Freundlich, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde cereyan ettiğini öne sürmüştür. Adsorban tarafından sorplanan madde miktarı (q_e), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. q_e 'nin basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich modeline göre aşağıdaki gibi verilir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Burada K_f (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili empirik bir parametredir ve adsorbent ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunu gösterir. n değeri uygun adsorpsiyon işlemi için adsorbanın heterojenliği ile değişimi gösterir. Ayrıca adsorpsiyonun uygunluğu açısından seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için n değeri 1–10 arasında olmalıdır. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich modelin bu eğrisel eşitlik tekrar düzenlenip doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki yeni formül elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

$\ln C_e - \ln q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder. K_f ve $1/n$ doğrunun kesim noktasından ve eğiminden bulunur (63-65).

1.3.7.2. Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizmaları

Katı faz ekstraksiyon yönteminde çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli mekanizmalar rol oynar. Bu mekanizmalar; normal faz, ters faz, iyon değişimi ve boyut eleme şeklinde verilebilir.

Normal faz; analitteki fonksiyonel grupların katı fazın polar yüzeyle etkileşimi ve apolar hareketli faz içindeki çözünürlüğü arasındaki ilişkiye dayanır. Normal faz mekanizmasında en yaygın kullanılan katı faz silikadır. Bunun yanında amino propil, siyanopropil ve propildiol de katı faz olarak kullanılmaktadır. Bu maddelerdeki polar gruplar, apolar organik çözücüler içindeki polar analitleri tutarlar. Normal faz mekanizmasında katı fazın aktif kısımlarına adsorplanıp hidrojen bağlarını bozduğu ve analit ile katı faz arasındaki etkileşimi engellediği için hareketli faz olarak su kullanılmaz.

Ters faz; polar bir hareketli faz içinde çözülmüş analitin polar hareketli faz ile apolar sabit faz arasında dağılımına dayanır. Ters faz mekanizmasında başta su olmak üzere asetonitril ve metanol yaygın olarak kullanılan polar çözücülerdir. Oktadesil (C_{18}) bu

teknikte en fazla kullanılan sabit fazdır. Ayrıca C_8 , C_4 ve sentetik polimerik reçineler de sık kullanılan katı fazlardır.

İyon değişim mekanizmasında ise ayırım analitin sahip olduğu yük farklılıklarına dayanır. Bu mekanizma yüklü analitin polar bir çözücünden zıt yüklü iyon değiştirici katı faz üzerine iyon değişimini içerir. Bu teknikte polar analitler su veya daha az polar organik çözücülerden etkin bir şekilde uzaklaştırılabilirler. $-SO_3^-$ ve $-NH(CH_3)$ gibi etkin gruplar bağlanmış silika benzeri tutucu maddeler iyon değişim tekniğinde kullanılmaktadır. İyon değişimi pH, iyonik kuvvet, organik çözücünün türü gibifaktörler etkilemektedir.

Moleküler eleme mekanizmasında, dekstran gibi maddeler, gözenekli yapıları nedeniyle örnek içerisine analitlerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Bu teknikte analitlerin kolonda tutunmaması ve diğer moleküllerle etkileşmemesi gerekir [38, 66].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi ile etkin bir ayırma ve zenginleştirme yapılacaksa doğru dolgu maddesi ve çözücünün seçilmesi önemlidir. SPE yöntemi uygulanmadan öncesi yapıya ilişkin mol kütlesi, çözünürlük, fonksiyonel gruplar ve polarite dikkate alınmalıdır. Çözücü polarite sıralaması Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler ve polariteleri

Polarite	Çözücü	Su ile Karışabilme
Apolar	Hekzan	Hayır
↓	İzooktan	Hayır
↓	Petrol eteri	Hayır
↓	Sikloheksan	Hayır
↓	Karbon tetraklorür	Hayır
↓	Kloroform	Hayır
↓	Metilen klorür	Hayır
↓	Tetrahidrofur	Hayır
↓	Dietil eter	Zayıf
↓	Etil asetat	Evet
↓	Aseton	Evet
↓	Asetonitril	Evet
↓	İzopropanol	Evet
↓	Metanol	Evet
↓	Su	Evet
Polar	Asetik asit	Evet

1.3.7.3. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi; çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme ve kolon tekniği olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.

1.3.7.3.1. Çalkalama Tekniği

Analiti içeren örnek çözeltisine katı faz maddesi eklenir ve mekanik veya ultrasonik olarak karıştırılır. Analitin katı faza tutunmasının ardından katı faz süzülerek veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki analitler uygun bir çözücü ile desorbe edilerek çözelti analize uygun tekniklerle tayin edilir. Çalkalama tekniği dağılma katsayısı çok büyük olan elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılır.

1.3.7.3.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme

Bu teknikte analit çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir elüentle alınır ve tayin edilir. Bu teknik büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementler için uygulanır. Katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan diskler polimerik membranlar olup 25-47 mm iç çapında ve 0,5 mm kalınlıktadır. 47 mm kalınlığındaki bir disk yaklaşık 500 mg adsorban içerir ve aynı miktardaki adsorbanı içeren kolondaki gibi benzer etkinliğe sahiptir.

1.3.7.3.3. Kolon Tekniği

Kolon tekniği SPE yönteminde en yaygın kullanılan tekniktir. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 0,5-1 cm çapında 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Mini kolon 100-500 mg arasında adsorban ile doldurulur. Örnek kolondan geçirilmeden önce, 3-5 mL örnek çözücüsünün özelliklerine benzer çözücü kolondan geçirilerek kolon şartlandırılmış olur. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Örnek hacmi analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Kolonda tutunan analitler uygun bir elüent çözeltisi ile daha küçük bir hacme alınırlar [66-68].

Eser elementlerin SPE yöntemi ile zenginleştirilmesinde hangi teknik kullanılırsa kullanılsın, Bölüm 1.3.7'de anlatılan 4 işlem basamağı uygulanır. Katı fazdan örnek geçirilmeden önce pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikleri açısından benzer bir çözücü adsorbandan geçirilerek şartlandırma işlemi yapılır. Bu basamak eksik veya yetersiz uygulandığında analit zayıf alıkonur ve girişimler olur. Sonraki basamakta analiti içeren örnek çözeltisi geçirilerek analitin adsorban tarafından alıkonması sağlanır. Adsorban tarafından alıkonmuş matriks bileşenlerini uzaklaştırmak için zayıf bir çözücü ile yıkama yapıldıktan sonra uygun bir elüsyon çözeltisi ile analit daha küçük bir hacme alınarak zenginleştirme yapılmış olur.

1.3.7.4. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Avantajları

Katı faz ekstraksiyon yöntemi en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir.

- Katı faz ekstraksiyon sistemleri kullanılarak analit, matriksten yüksek oranda ayrılabilir.
- Analit yeterli saflıkta elde edilir.
- Hızlı bir yöntemdir. Bir örnek katı faz ekstraksiyon kolonundan hızla geçebilir ve tutulan analitler de hızlı bir şekilde elüe edilebilir.
- Çok küçük miktarlarda organik çözücü kullanıldığı için ekonomik bir yöntemdir.
- Katı faz olarak kullanılan dolgu maddelerinin tekrar tekrar kullanılabilmesi yöntemin önemli üstünlüklerinden biridir.
- Zenginleştirme faktörü yüksektir. Katı faz ekstraksiyonu yönteminde zenginleştirme faktörü 1000 kadar büyük olabilir.
- Gerektiğinde küçük örnek hacimleri ile çalışmaya uygun bir yöntemdir.
- Düşük miktarlarda örnekle çalışıldığında sıvı-sıvı ekstraksiyon gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- Çok sayıda örnekle aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde çalışılmasına olanak sağlayacak şekilde kolay otomasyon sağlayabilir.
- Harcanan reaktif miktarı az olduğu için zararlı kimyasallarla temas azaldığından güvenli bir yöntemdir.
- Örnek hazırlama için hantal cam malzemelere ihtiyaç yoktur.

- Katı faz ekstraksiyon yöntemi akış enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir.
- Katı faz ekstraksiyon yönteminin önemli bir üstünlüğü de çevreye zarar vermemesidir. Bu yöntemde oldukça az miktarda organik çözücü kullanılmaktadır [69-72].

1.3.7.5. Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminde Yeni Eğilimler

Katı faz ekstraksiyonu, özellikle çevre ve gıda, farmasotik, biyoanaliz, toksikoloji, kozmetik, organik sentez gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Su ve toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerden kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde kullanılan önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca günümüzde etkili bir zenginleştirme yöntemi olan SPE yöntemi sürekli gelişmektedir.

SPE yöntemi yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörü elde etmek, yöntemin çeşitli çevresel ve biyolojik örneklere uygulanabilmesini sağlamak, büyük hacimdeki örnekler için kolay otomasyon sağlamak ve hızlı ve düşük maliyet sağlamak için materyal şekilleri, adsorban türü, otomasyon teknikleri ve yeni katı faz prosedürleri yaklaşımları ile sürekli olarak gelişmektedir.

SPE yönteminde 1980'lerde silika dolgulu tek kullanımlık kartuşlar ve bugünkü şırınga tipi kolonlar kullanılmıştır. Bu kartuş veya şırınga tipi kolonlar çeşitli fonksiyonel gruplar taşıyan dolgu maddeleri ile doldurulmuş polipropilen ya da polietilenden yapılmışlardır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kartuşlar laboratuarda kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Kullanılan bu kolonlarda özellikleri çevresel örneklerden gelebilecek kirliliklerin temizlenmesi için ön filtrasyon işlemine ihtiyaç vardır ve düşük akış hızı söz konusudur [72].

Yüksek örnek akış hızı sağlamak ve asılı partiküllerden ve matriksten kaynaklanabilecek tıkanmaları önlemek amacıyla katı faz ekstraksiyon diskleri kullanılmaktadır. Bu diskler geniş süzme alanları ve ince yapıları sayesinde yüksek örnek akış hızına sahiptirler. Katı faz diskleri bu özelliklerinden dolayı yüzey sularındaki eser kirleticiler analiz edilirken büyük hacimli örnekler kullanıldığında uygun gözlenebilme sınırı sağlamaktadır. Disk teknolojisi ayrıca katı faz ekstraksiyon yönteminin otomasyonunda da kolaylık sağlamaktadır [73].

Dolgu maddesi üretimindeki gelişmelerle birlikte katı faz ekstraksiyon yönteminde çok farklı polaritelerde ve farklı fonksiyonel gruplar içeren dolgu maddeleri üretilerek geniş polarite aralığına sahip maddelerin ayırımına olanak sağlanmıştır. Çok farklı adsorbanların olması katı faz ekstraksiyonu yönteminin en önemli özelliği olan seçiciliğin artırılmasını sağlamıştır. Dolgu maddelerinin yüzeyindeki organik bileşikler modifiye edilerek belirli fonksiyonel grupların ekstraksiyonunda yüksek seçicilik sağlanmıştır [74]. Böylece çevresel örneklerdeki polar analitlerin ekstraksiyon problemi geniş yüzey alanına sahip sitren-divinil benzen gibi yeni dolgu maddelerinin üretimi ile kısmen çözülmüştür.

İlaç, kan, serum ve metabolitlerin analizinde olduğu gibi az miktarda numune kullanılarak çok fazla işlem gereken durumlarda küçük hacimlerden kaynaklanan olumsuzlukları gidermek için 1989 yılında Pawliszyn ve arkadaşları tarafından katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Sıvı veya gaz kromatografisine doğrudan bağlı şekilde çalışan bu yöntemde çözücüye ihtiyaç yoktur ve bütün örnek hazırlama basamakları bir arada yapılabilmektedir. Çok hassas ayırım yapması açısından çevresel örneklerin, ilaç ve gıda örneklerinin analizinde yaygın olarak kullanılan güvenilir bir yöntemdir.

Dört basamaktan oluşan SPE yöntemi 24 örneğin ekstraksiyonu pozitif ve negatif basınç altında aynı anda gerçekleştirilmektedir. Günümüzde ise bütün ekstraksiyon basamaklarını gıda, klinik, adli tıp ve farmosetik gibi alanlarda otomatik şekilde uygulayan sistemler kullanılmaktadır. Çevre kimyası, farmasotik, gıda ve içecek analizlerinde kullanılan katı faz mikroekstraksiyon yönteminin gelecekte daha yaygın olarak kullanılacağı düşünülmektedir [38, 75-77].

SPE yönteminde iyi oluşturulmuş örnek hazırlama teknikleri geniş bir çalışma alanı haline gelmektedir. Aletli analiz tekniklerinin en önemli basamağını oluşturan örnek hazırlama basamağı, istenilen saflıkta süzüntü elde edilmesini amaçlarken hızlı ve basit olması tercih edilmektedir. SPE prosedürleri geliştirilirken örnek hazırlama basamağını basitleştiren, ekstraksiyon ve temizleme basamaklarını bir arada yapabilen ve yöntemin otomasyonuna olanak sağlayan yöntemler geliştirme çalışmaları dikkat çekmektedir.

SPE yönteminin, örnek hazırlama prosedürlerinin gelişmesi, katı faz kolon ve disklerindeki değişimlerle ve daha seçici adsorbanların üretimindeki yenilikler daha çok gelişeceği açıktır. Bu gelişmelere paralel olarak sistemin otomasyonu kolaylaşacak ve çevresel ve biyolojik örneklerin analizinde SPE yöntemi daha dikkat çekici hale gelecektir.

1.3.7.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Ghaedi vd. [77], Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının 4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin (DHMP) yüklü aktif karbon ile zenginleştirilmesi yöntemini geliştirmişlerdir. Kompleks üzerinde biriken metaller 5 mL 2M HNO₃ ile elüe edilerek AAS'de tayin edilmiştir. Yöntem için optimum pH 6,0, gözlenebilme sınırı Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) için sırasıyla 2,9, 3,5, 3,4 ve 8,4 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yöntem, su, ıspanak yaprağı ve inek karaciğeri gibi gerçek numunelerde çalışılan metallerin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Tokaloğlu ve Gürbüz [80], çeşitli tahıl (mercimek, şehriye, kuru fasulye, buğday, nohut, un gibi), sebze (patlıcan, ıspanak, mantar, soğan, sarımsak gibi) ve içecekler (çay, kahve, limonlu yeşil çay gibi) gıda numunelerinde Cu(II) ve Fe(III) iyonlarını tayin etmek için bu iyonların N-benzoil-N-fenilhidroksilamin ile oluşturdukları komplekslerin Amberlit XAD-1180 dolgulu kolondan geçirilmesine dayanan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir.

Tüzen vd. [69], çeşitli su ve gıda numunelerindeki eser düzeydeki bakır ve nikelin, 5-metil-4-(2-tiyozolilazo) resorsinol ile oluşturdukları kompleksleri Dowex Optipore SD-2 dolgulu kolondan geçirerek FAAS'de tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Cu(II) ve Ni(II) için gözlenebilme sınırı 1,03 ve 1,90 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem saç, tavuk eti, siyah çay ve konserve balık gibi gerçek numunelere uygulanmıştır.

Bulut vd. [43], Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının dietilditiyokarbamat ile yaptıkları komplekslerin Amberlit XAD-2000 dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 8,0, gözlenebilme sınırları Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla 0,20, 0,35, 0,25, 0,20, 0,20, 0,15, 0,45 ve 0,25 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörleri 100 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyallerin (CRM TMDW-500 Drinking Water, CRM NIES No. 7 Tea Leaves) analizi ile test edildikten sonra yöntem çeşitli su numunelerinde ve lahanadaki (*Brassica oleracea* var. *Acephala*) analit iyonların ayrılması ve zenginleştirilmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Bagheri vd. [81], difenilkarbazit ile modifiye edilmiş silika dolgulu kolonda Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 6,0, gözlenebilme sınırı Cd(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 0,15 ve 0,45 ng mL⁻¹ zenginleştirme faktörü ise; sırasıyla 294 ve 291 olarak belirlenmiştir.

Mendil vd. [82], Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının dietilditiyokarbamat ile oluşturdukları komplekslerin Sepabeads SP-207 dolgulu kolon kullanılarak ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 6,0 olarak belirlenirken zenginleştirme faktörü 50 ve gözlenebilme sınırı Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $1,67 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyallerin (GBW 07605 Tea ve NRCC-DORM-2 Dogfish Muscle) analizleri ile test edildikten sonra yöntem balık, et, çay, tütün, süt, peynir ve elma yaprağındaki analit iyonların miktarlarının belirlenmesi için kullanılmıştır.

Guo vd. [83], aminoasetiltiyofenol (AATP) ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-2 kullanılarak Cd(II), Hg(II), Ag(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirilmesini ve ICP-AES ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Cd(II), Hg(II), Ag(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları için gözlenebilme sınırları ise sırasıyla 0,10, 0,23, 0,41, 0,13, 0,25, 0,39 ve $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$ olup bağıl standart sapma (BSS) %10'un altındadır. Yöntemin doğruluğu gerçek numune matrisine ekleme/geri kazanma ve standart referans materyal (GBW 07309 China) analizi ile gerçekleştirildikten sonra yöntem çeşitli su numunelerinde analit iyonların ayrılması ve zenginleştirilmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Imyim vd. [84], eser düzeydeki Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile yaptıkları komplekslerin aktif karbon kolonu kullanılarak ayrılması ve grafit fırınlı atomok absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 5,0; gözlenebilme sınırı, Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 11,7, 13,4, 10,1 ve $25,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Tüzen vd. [85], çeşitli çevresel örneklerdeki Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN) ile yaptıkları şelatların Chromosorb-106 yüklü kolonda ayrılması, zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinine dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 9,0, zenginleştirme faktörü 200, gözlenebilme sınırı Cd(II) ve Pb(II) sırasıyla $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, referans materyallerin (IAEA-336 Lichen ve SRM 1515 Apple leaves) analizi ile test edildikten sonra yöntem çeşitli çevresel örneklerdeki kadmiyum ve kurşunun belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Çiftçi [86], çeşitli su örneklerinden kadmiyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, Cd(II) iyonunun 4-(2-piridazol) resorsinol (PAR) ile yaptığı kompleksin Duolite XAD-761 dolgulu kolonda

tutunması ve AAS ile tayinine dayanmaktadır. Analit iyonları için gözlenebilme sınırı $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 160 olarak bulunan yöntem çeşitli su örneklerinde kadmiyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Mendil [87], tiyoüre ile modifiye edilmiş silikajel kullanarak Cd (II), Cu (II) ve Pb (II) iyonların çeşitli gıda maddelerinden zenginleştirilmesini esas alan bir SPE yöntemi geliştirmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cd (II), Cu (II) ve Pb (II) için sırasıyla $0,81 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntem balık, bisküvi, çay, pirinç, peynir, bal, salça ve margarinde analit iyonların belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Tüzen vd. [88], Au(III) iyonunun Dowex M 4195 reçinesi kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $1,61 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 31 ve BSS ise % 5 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli gerçek numunelere uygulanmıştır.

Şentürk vd. [89], çeşitli çevresel örneklerdeki eser düzeydeki Au(III) iyonunun Au(III)-dietilditiyokarbamat kompleksi halinde Amberlit XAD-2000 dolgulu kolon ile ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinin gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $16,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 200 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde (CRM-SA-C Sandy Soil) analizi ile test edildikten sonra yöntem çeşitli su, toprak ve cevher örneklerine uygulanmıştır.

Amin [90], Au(III) iyonunun 2,3-dikloro-6-(3-karboksi-2-hidroksi-1-naftilazo)quinoksalin (DCHNAQ) ile yaptığı kompleksin C_{18} kartuşunda zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayinin esas alan bir SPE yöntemi geliştirmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100 ve BSS % 1.28 olarak bulunan yöntem su, mücevher ve cevher örneklerine uygulanmıştır.

Elçi vd.[91], $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ortamında Au(III) iyonunun Amberlite XAD-2000 dolgulu kolonda zenginleştirilmesi, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NH_3 ile elüe edilip FAAS ile tayinine dayana bir SPE yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS ise % 3,2 olarak bulunmuştur.

Bagheri vd. [92], Au(III) modifiye edilmiş oktadesil silika membran disk ile zenginleştirilmesine ve FAAS ile tayinine dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunan yöntem bazı ilaç örneklerinde, sentetik örneklerde ve su örneklerinde Au(III) iyonunun geri kazanımları incelenmiştir.

Li vd. [93], 2,6-diaminopiridin ile modifiye edilmiş aktif karbonun katı faz adsorbantı olarak kullanarak Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarının ICP-AES ile tayinlerini

gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin için optimum pH 1,0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilme sınırı Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iyonları için sırasıyla 0,16, 0,33 ve 0,29 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. BSS % 3'ten küçük olan yöntem analit iyonların cevher ve kaya örneklerinde analit iyonların analizinde başarıyla uygulanmıştır.

Bozkurt ve Merdivan [94], benzoiltiyöüre ile modifiye edilmiş silika jel dolgu maddesi kullanarak Au(III) iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir SPE yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin optimum asit konsantrasyonu 1 mol L⁻¹ HCl olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü 267, gözlenebilme sınırı 1,4 µg L⁻¹ olarak bulunmuşken BSS % 1,2 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğru standart referans maddelerin (NIST SRM 2709 ve NIST SRM 2710) analizi ile test edildikten sonra yöntem, çeşitli çevresel örneklerle uygulanmıştır.

Ebrahimzadeh vd. [95], çeşitli çevresel ve jeolojik örneklerden Au(III), Pd(II), iyonlarının belirlenmesi ve zenginleştirilmesinde aminopropil ile modifiye edilmiş iki farklı silika (MCM-41 ve MCM-48) kullanmışlardır. Her iki dolgu maddesini kullanarak elde edilen gözlenebilme sınırları 0,06 ng L⁻¹'nin altındadır. Zenginleştirme faktörleri altın için 800 ve paladyum için 400 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli atık sularda ve toprak örneklerindeki analit iyonların belirlenmesinde uygulanmıştır.

Mladenova vd. [96], sistein ile modifiye edilmiş silika jel kullanarak Au(III), Pd(II), Pt(IV) ve Pt(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Modifiye edilmiş silika jelin absorpsiyon kapasitesi kolon tekniği ve çalkalama tekniği olmak üzere iki SPE yöntemi ile test edilmiştir. Optimum şartları belirlenen yöntem çeşitli çevresel örneklerdeki analit iyonların belirlenmesinde kullanılmıştır.

Rastegarzadeh vd.[97], paladyumun 5(p-dimetilaminobenzilidin)rodanin (PDR) ile yaptığı kompleksin yeni sentezlenmiş bir adsorban olan silika jel-polietilen glikol kullanılarak seçici bir SPE yöntemi geliştirmişlerdir. Hidroklorik asit- aseton karışımı ile elüe edilen Pd(II) FAAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,54 ng mL⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 125 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su, toz ve cevher örneklerine uygulanmıştır.

Tokaloğlu vd. [98], paladyumun dimetilglioksim ile oluşturduğu kompleksin silika jel dolgulu kolonda adsorpsiyonu ve FAAS ile tayinine dayanan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı ve BSS 1,2 µg L⁻¹ ve % 1,7 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli çevresel örneklere başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Venkatesh ve Singh [99], 2,3-dihidroksipiridin ve 2-{{1-(3,4-dihidroksifenil)metilidin}amino}benzoik asit ile modifiye edilmiş Ambelit XAD-2 ve XAD-16 ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ve iminodiasetik asit ile modifiye edilmiş silika jel olmak üzere dört farklı dolgu maddesi kullanarak paladyumun zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 20-150 arasında bulunmuştur ve yöntemin doğruluğu standart referans maddelerin (GBW07293 ve NIST SRM 2557) analizi ile test edilmiştir.

Hassanien [100], monopridil hidrazon ile modifiye edilmiş amino propil silika kullanarak paladyumun zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmiştir. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı $0,15 \text{ ng mL}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 250 olarak bulunan yöntem çeşitli çevresel örneklerle başarıyla uygulanmıştır.

1.4. Analizi Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri

Endüstriyel aktivitelerdeki artış sonucunda sentetik bileşikler, nükleer atıklar, metaller gibi kirleticiler havayı, deniz ve göl sularını ve toprağı kirleterek doğrudan veya besin zinciri yoluyla insan sağlığının etkilenmesine neden olmaktadır [101,102]. Eser elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları etkiler çok farklıdır. Bazı eser elementlerin organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Örneğin demir, bakır, mangan, çinko, molibden, krom, vanadyum ve selenyum gibi vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin bir kısmı, enzimlerin yapısında bulunurlar ve hormonların ve vitaminlerin yapı taşlarını oluştururlar. Bir kısmıysa, enzimleri aktif hale getirirler. Eser elementler ayrıca yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde, protein ve nükleik asitlerin kararlılığında önemli rol oynarlar. Bunun yanında bazı ağır metaller, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmazlar ve zaman içinde toksik değerlere ulaşırlar. Örneğin alüminyum, arsenik, kurşun, cıva ve kadmiyum gibi elementler vücutta birikerek; akciğer kanseri, astım, alzaymer, beyin dokularında tahribat, beyin iltihaplanması, böbrek yetersizliği, deri hastalıkları, işitme bozuklukları, kansızlık, sakat doğumlar, kısırılık, mide ağrıları, obezite, yüksek tansiyon, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları gibi birçok metabolik soruna neden olmaktadır [103,104]. Bu nedenle çevresel örneklerdeki eser ağır metallerin tayini toplum sağlığı için son derece önemlidir.

Trabzon ilinin içinde bulunduğu Doğu Karadeniz Bölgesi maden yatakları açısından zengin bir bölgedir. Özellikle çalıştırılan bakır, çinko ve altın madenleri arasında ikinci derecede önemli olan demir, mangan, kurşun, kadmiyum, krom ve alüminyum metalleri de yer almaktadır. Bu metallerin suya, çevreye ve gıdalarımıza bulaşması sağlık açısından önem arz etmekte ve miktarlarının belirlenmesi önem kazanmaktadır.

1.4.1. Kadmiyum

Kadmiyum yer kabuğunda nadir olarak bulunan, erime noktası düşük, yumuşak ve gümüş beyazı renkli bir geçiş elementidir. Kadmiyumun tehlikesi son elli yılda anlaşılmış olup “aşırı toksik” grupta incelenir. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli piller ise uçak ve gemi gibi yerlerde kullanılır. Kadmiyum, özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı dayanıklı olması nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılır. Ayrıca kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayinde çok yaygındır. Kaplama olarak bu kadar yaygın kullanılmasının nedeni, karmaşık şekilli cisimlere bile kolaylıkla kaplanabilmesidir [105].

Bunlardan başka kadmiyum kaynakları, kadmiyum içeren boyalar, sigara dumanı, plastik katkı maddeleri, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerdir. Gübre ve pestisitlerde fazla miktarda bulunan kadmiyum toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Kadmiyum içeren fabrika atık suları çevresel suların ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır [106-108].

Kadmiyumun tehlikesi, daha çok erime noktasının altında bir uçucu olduğundan kolaylıkla CdO dumanı oluşturmasından kaynaklanır. Kırmızı kahve renkli CdO dumanı solunduğunda kuru öksürük, susuzluk hissi, mide bulantısı ve kusmaya neden olur. Uzun süre kadmiyuma maruz kalınırsa nefes tıkanması ile ölüme neden olabilir.

Kadmiyum ayrıca, ishal, karın ağrısı, kusma, kemik kırılması, üreme bozuklukları, kısırlık, sinir sisteminde ve bağışıklık sisteminde hasar, psikolojik bozukluklar, DNA hasarı, ve kanser gibi diğer sağlık sorunlarına neden olmaktadır [109]. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda bölgedeki deniz sularında yaklaşık $1-5 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında ve çeşitli gıda örneklerinde $0,1-0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ aralığında kadmiyum olduğu belirlenmiştir. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından içme sularında izin verilen maksimum kadmiyum miktarı $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

olarak belirtilmiştir [110]. Ayrıca Türk Gıda Koteksi bulaşanlar yönetmeliği ekinde belirtilen metaller arasında yer alan kadmiyumun çalışılan buğday ve pirinç örneklerinde maksimum limiti 0,20 mg/kg olarak belirtilmiştir.

1.4.2. Bakır

Bakır, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona karşı direnç, çekilebilme ve dövülebilme özelliklerinden dolayı otomotiv, basıçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik-elektronik endüstride ve tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Canlı organizmasında çeşitli biyokimyasal fonksiyonlarda rol oynayan bakır, karaciğerde depolanan önemli minerallerden biridir. Hemoglobine bağılı olarak demirin korunmasında, demirin bağırsaklarda emilimi ve dokulardan plazmaya taşınmasında etkilidir [111,112].

Kalp fonksiyonları, kemik oluşumu, karbonhidrat ve yağ metabolizması, bağırsak dokusunda ve bağırsıklık sisteminin güçlenmesinde önemli görevleri vardır. Vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber bakır, saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir.

Bakır pek çok gıda maddesinde, içme suyunda ve havda bulunabilir. Bakır eksikliği ya da fazla miktarda alınması, kalp krizi, bulantı, kusma, anemi, büyüme geriliği, hipertansiyon, üreme performansında bozukluk, mide-bağırsak kanaması ve termit gibi sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağından kansızlık meydana gelir. Hayati öneme sahip enzimlerin etkinliklerinin bakır tarafından engellenmesi karaciğerin görevini bozar ve karaciğer nekrozuna neden olur [112-115]. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda bölgedeki deniz sularında yaklaşık 3-6 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında ve çeşitli gıda örneklerinde 2-8 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında bakır olduğu belirlenmiştir. TSE ve EPA tarafından içme sularında izin verilen maksimum bakır miktarı sırasıyla 3,0 ve 1,0 mg L^{-1} olarak belirtilmiştir [110].

1.4.3. Altın

Altın doğada gümüş, kurşun, bakır, demir, platin gibi elementlerle doğal alaşımları şeklinde bulunabildiği gibi, tek başına da bulunabilir. Mücevher, tıp, yumuşak bir metal

olması ve kolay şekil alabilmesi sayesinde ince tellerin ve levhaların çekilebilmesini sağlamaktadır.

Altın bütün metallerle çok az tepkimeye girdiği için doğal ve endüstriyel çevrede en tehlikesiz metaldir. En aktif elementlerden biri olan oksijenle asla tepkimeye girmediği için paslanmaz ve kararmaz. Altın kimyasal kararlılığı nedeniyle yıllarca değişime uğramadan kalabilir.

Altın kızılötesi ışığı en çok yansıtan ve en az emen metallerden biridir. Ayrıca altın termal enerji ve ısı iletkenidir. Birçok elektronik proses ısı açığa çıkardığından hassas aletlerde ısıyı transfer etmek için kullanılmaktadır.

Altın elektrik iletkenliği özelliğini zamanla yitirmediği için, elektrik devrelerinin yarı iletkenlere ya da bilgisayarın beynine bağlayan tel olarak elektronik ve telekomünikasyon alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilgisayar klavyesindeki bilgiyi işlemcilerle iletmek için ve bilgisayarın kenarında sıklıkla kullanılan bağlantı noktalarında temiz sinyali sağlamak için altın teller kullanılır. Altın ayrıca televizyonları videokaset kaydedicilere bağlayan kablolar televizyon sinyallerinin netliğini artırmak için altın kaplamadan yapılmıştır.

Altın yansıtma, iletkenlik ve korozyona dayanıklılık gibi özelliklerindendir. Uyduların önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Kızıl ötesi ışığı yüksek oranda yansıttığı için teleskopların ikincil aynalarını kaplamada kullanılmaktadır. Ayrıca kopya cihazlarında resmi kağıda yerleştirmek için yüksek ısı kullanılır. Bu makineler ısıyı verimli yansıtmak için altın kaplama aynalar kullanılır.

Kötü hava şartlarında görüşün azalmaması için uçak kokpitlerindeki elektrik akımı taşıyan camlar altınla kaplama akrilik camlarla kaplıdır. Altın ısıyı yansıttığı için itfaiyeciler kışkırtmalarının baş kısmı ince bir altın tabaka ile kaplanmış koruyucu yüz ısı kalkanına sahiptir.

Altın zehirli ve biyolojik olarak tehlikeli bir metal olmadığı için modern tıp için değerli bir metaldir. Dişçilikte, altın ve platin, paladyum, gümüş, bakır ve çinko gibi metallerin karışımından oluşan alaşım halinde kaplama, köprü ve takma dişlerde kullanılır.

Küçük altın parçalarını DNA ile birleştiren mikroskobik yapılar, biyokimya, genetik ve tıp alanlarında geniş araştırma, uygulama ve teşhis imkanları yaratmaktadır. Yaygın bir kullanım alanı olmasına rağmen insanlar altını çoğunlukla yatırım amaçlı ve takı ve süs eşyası olarak kullanmaktadırlar [116,117]. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda

bölgedeki deniz sularında yaklaşık 3-8 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında ve toprakta yaklaşık 0,6-0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında altın olduğu belirlenmiştir.

1.4.4. Paladyum

Platin grubu elementler (PGE); Ruthenyum (Ru), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd), Osmiyum (Os), İridyum (Ir) ve Platin (Pt)'dir. Oksitlenme ve korozyona karşı dayanıklı olduklarından ve doğada nadir bulduklarından altın ve gümüş ile birlikte “değerli metaller” olarak anılırlar. Bu elementler yüksek kaynama noktası, elektriksel iletkenlik ve katalitik aktivitelerinin iyi olması nedeni ile kimya, elektrik, elektronik, cam, ilaç ve otomotiv sanayinde geniş kullanım alanlarına sahiptirler [118].

Paladyum parlak beyaz renkli ve kübik yapıda bir metaldir ve diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Paladyum oda sıcaklığında kendi hacminin yaklaşık 900 katı kadar hidrojen adsorplama özelliğine sahiptir. Paladyumun yapısı ısıtıldığında içindeki hidrojenin salınmasına olanak sağladığından hidrojenin arıtılmasında kullanılır. Paladyum katalizörler, ilaç endüstrisinde, özel moleküllerin yapımını sağlayan özgün kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesini sağlar.

Şehir atmosferindeki kükürt bileşikleri paladyuma etki etmediğinden telefon devrelerinin elektrik kontaklarında ve oksitlenmeye karşı dirençli olduğundan elektronik-sanayinde kullanılmaktadır. Paladyum altın, gümüş ve platin ile homojen ve yumuşak alaşımlar oluşturur. Altınla meydana getirdiği beyaz altın kuyumculukta önemli bir yer tutmaktadır. Aşınmaya karşı yüksek oranda dayanıklı olduğu için dişçilik ve cerrahi araçların yapımında paladyumdan yararlanılır. Kimya sektöründe boya, yapışkan, fiber yapımında ve ayrıca yapay gübre yapımında kullanılmaktadır.

Paladyumun toksik etkilerinin olduğu düşünülmektedir. Paladyum ciltte, gözde ve solunum sisteminde tahrişe sebep olabilir ve cildin hassaslaşmasına yol açabilir. Paladyum bileşiklerinin yüksek oranda toksik olduğu bilinmektedir. Paladyum klorür yutulduğu, nefes ya da cilt yoluyla alındığı zaman zehirleyici ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda paladyumun kemik yapısını bozduğu, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açtığı gözlenmiştir. Paladyumun çevre üzerine olumsuz etkileri azdır [119-122].

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanır. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları birbirinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır. Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkı arttıkça elementin absorptivitesi artar. Işını absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinin yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir.

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu durum Boltzman eşitliği ile ifade edilir.

$$N^*/N_0 = P^*/P_0 e^{-\Delta E / kT} \quad (8)$$

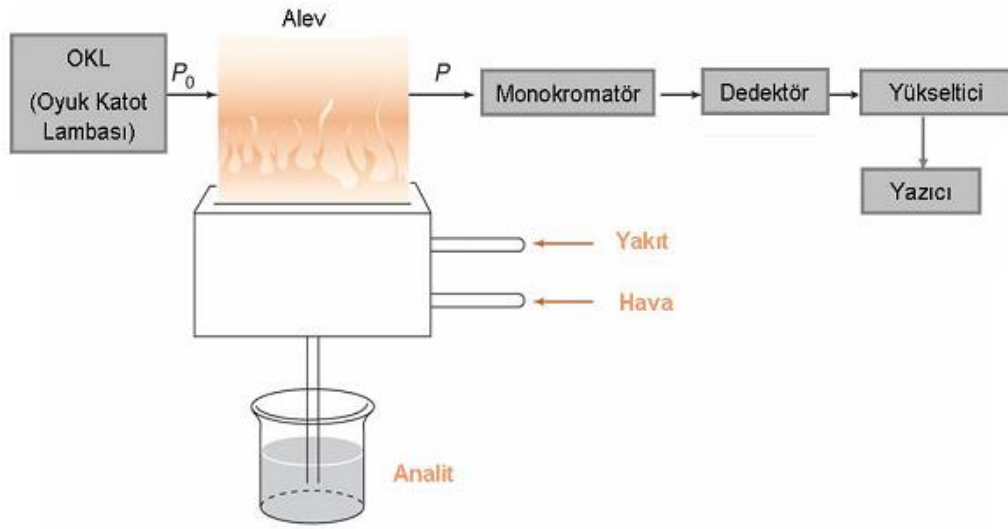
Eşitlikte; N^* ve N_0 sırasıyla uyarılmış haldeki ve temel haldeki atomların sayısı, k Boltzman Sabiti ($1,28 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T Kelvin olarak sıcaklık, ΔE ise uyarılmış hal ve temel hal arasındaki joule cinsinden enerji farkıdır. P^* ve P_0 enerji seviyelerini gösteren istatistiksel faktörlerdir.

Gaz haline getirilmiş atomların elektromagnetik ışınmayı absorplamasıyla sadece elektronik enerji düzeyleri arsında bir geçiş söz konusudur. Temel düzey ile bir üst uyarılmış düzey arasındaki geçişe “rezonans geçişi” denir. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen hattır. Rezonans hatları atoma ait en şiddetli ve en keskin hat olması ve maksimum absorpsiyon göstermesi nedeniyle AAS’de kullanılan spektral hatlardır.

AAS bir analitiksel yöntem olarak 1960’larda geliştirilmiştir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS popüler olmasına rağmen alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanım kolaylığı nedenleriyle analitik uygulamaların büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadır [122].

1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektörden oluşmaktadır (Şekil 4).



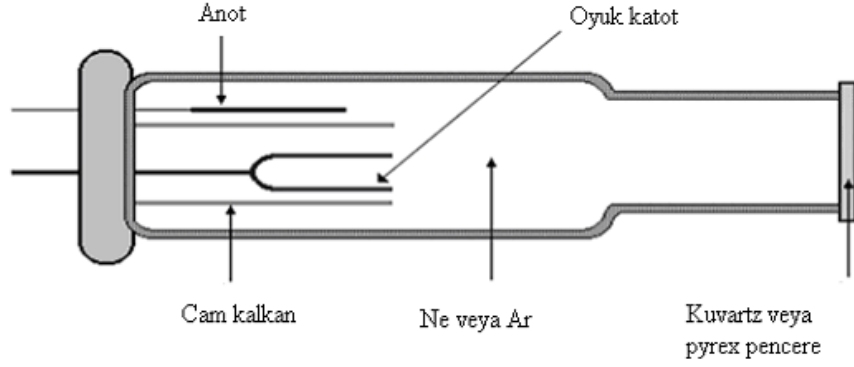
Şekil 4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nin temel kısımları [121]

1.5.1.1. Işın Kaynağı

AAS'de kullanılan ışın kaynakları olarak oyuk katot lambaları (OKL) ve elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) olarak kullanılmaktadır. AAS'de incelenen elementler çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yaptıkları için bu ışın kaynakları arasında oyuk katot lambaları ve buhar boşalım lambaları yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.5.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları düşük basınçta neon ya da argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki lambalardır (Şekil 5). Katot oyuk silindirik şeklindedir ve analiz edilecek metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Oyuk katot lambası şiddeti fazla, hat genişliği dar yayılma spektrumu verir.

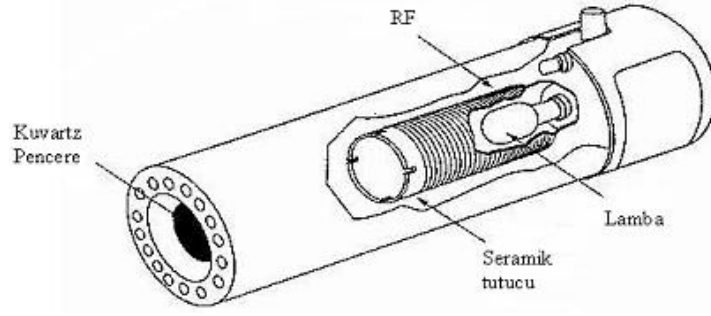


Şekil 5. Oyuk katot lamba

Lambanın elektrotları arasında belirli bir potansiyel (100-400 volt) uygulandığında 1-50 mA'lık bir akım oluşur ve inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirirler. Bu atomların bir kısmı iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambaları uzun silindirik yapıda olduklarından gaz haline geçmiş metal atomları tekrar katot üzerinde toplanırlar. Böylece lamba uzun süre kullanılabilir.

1.5.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları düşük basınçta argon gibi inert bir gaz ile incelenen metal ya da metal tuzunu bulduran kapalı kuvartz bir borudan oluşmaktadır (Şekil 6). Bu ışın kaynağı elektrot içermez, bunun yerine radyo frekansı uygulanarak inert gazın iyonlaşması ve spektrumu istenen atomlarla çarpıtılarak serbest atomların oluşturulması sağlanır. Bu atomlar lamba içinde hızlı hareket eden dolgu gazı iyonları ile çarpıştığında enerjiyi absorbe ederek uyarılırlar. Uyarılan atomlar temel hale dönerken tayin edilen metale özgü ışın yayarlar.



Şekil 6. Elektrotsuz boşalım lambaları

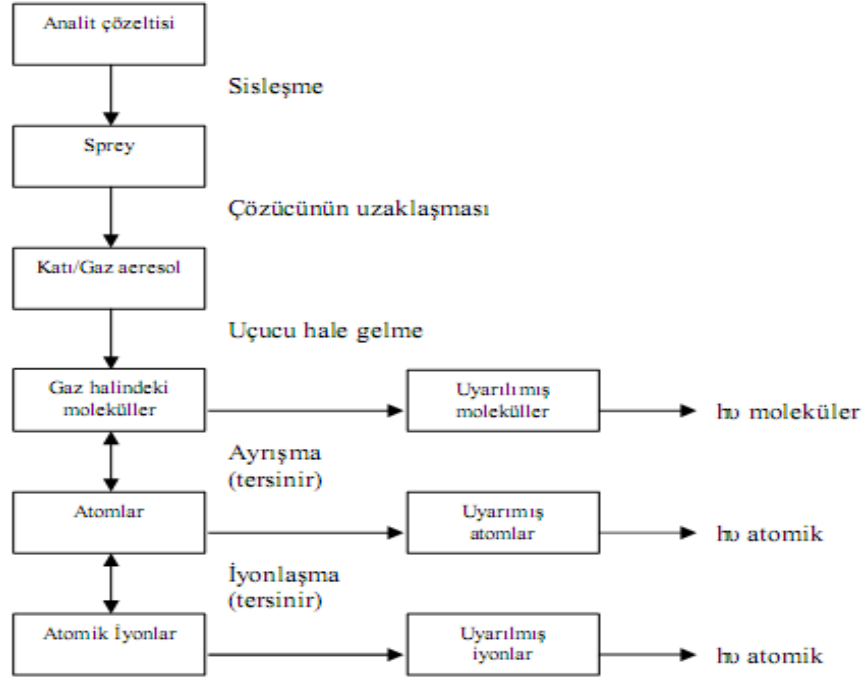
Elektrotsuz boşalım lambaları As, Se, Sb, Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu olan ve kısa dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementlerin tayinlerinde kullanılabilirler. Bu lambaların ışın şiddetleri oyuk katot lambalarına göre 10-100 kat fazla olsa bile OKL kadar kararlı ve güvenilir değerlerdir [123].

1.5.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının temel görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki analit atomlarını oluşturmaktır. Tayinin duyarlılığı atomlaşma derecesi ile doğru orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

1.5.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla atomlaşmanın olduğu alev içine taşınır ve püskürtülür. Yakıtla birlikte aeroseller şeklinde alev ulaşan örneğin çözücüsü buharlaşır. Sonra bu moleküllerin ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, incelenen atomlardan başka CO₂, CO, C[·], H₂O, O₂, O[·], H₂, H[·], OH[·], NO, N₂ gibi çeşitli yanma ürünleri, sıcaklığa bağlı denge tepkimeleri ile atomlar, radikaller, iyonla da oluşur. Alevin ısıyla moleküllerin, atomların ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu nedenle atomik, moleküler ve iyonik emisyon spektrumları oluşur (Şekil 7). Alev spektroskopisinde atomlaşma basamağı en kritik basamak olup yöntemin kesinliğini belirler [122, 124].



Şekil 7. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler [124]

Atomlaşma basamağının en kritik özelliği gereği alevin özelliği ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir. AAS’de kullanılacak alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnızca daha az atomlaşmasına yol açmaz, aynı zamanda katı ve sıvı taneciklerin oluşmasına yol açarak alevde ve dolayısıyla ışın yolunda ışın saçılmasına sebep olur. Bu durum analiz sonucunu olumsuz etkiler.

Atomik spektroskopide en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir ve emisyonu çok düşüktür. Tablo 3’de yaygın olarak kullanılan bazı yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları verilmiştir.

Tablo 3. AAS’de kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı Gaz	Yükseltgen	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900
Doğal Gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Asetilen	Hava	2100-2400
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Nitroz Oksit	2600-2800
Asetilen	Oksijen	3050-3150

1.5.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda, örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle alevsiz atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcıların eksikliklerini gidermek ve daha iyi gözlenebilme sınırları elde etmek için geliştirilmişlerdir. En yaygın olarak kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın 2-3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. Numune grafit fırının içine enjekte edildikten sonra elektrik akımı ile ısıtılarak atomlaştırılır. Tüm düzenek argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda örneğin analizi 4 basamakta gerçekleşir;

1. Kurutma: çözücü uçurulur (100-110°C)
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200-700°C)
3. Atomlaşma: Gaz halinde atomlar oluşturulur (1800-2500°C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100-200°C daha fazladır.

Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresi süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı hassasiyet, alevli yöntemlerden çok daha iyidir.

Alevsiz atomlaştırmanın diğer bir türü soğuk buhar yöntemidir. Civa çok düşük sıcaklıklarda bile buharlaşabilen bir metal olduğu için civa analizleri için soğuk buhar tekniği geliştirilmiştir. Civa analizi yapılacak çözeltiye asidik ortamda SnCl_2 veya NaBH_4 gibi indirgen bir madde ilave edilerek civa iyonları metalik hale indirgenir. Çözelti içinden

sabit hızda argon gazı geçirilerek civa buharı kuvarzdan yapılmış absorpsiyon hücreğine gönderilir ve civa tayini yapılır.

AAS'de kullanılan diğer bir teknik hidrür oluşturmali atomlaştırma tekniğidir. Bu teknikte arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut gibi elementler indirgeyici yardımıyla (NaBH₄) uçucu hidrürleri haline dönüştürülerek taşıyıcı inert gaz (Ar, He) yardımı ile aleve veya ısıtılmış kuvarz tüpe gönderilerek bu elementlerin AAS ile tayinlerine dayanır. Hidrür tekniğinin avantajı, eser düzeydeki bileşenlerin matriks ortamından ayrılması ve yüksek tayin kapasitesidir.



1.5.1.3. Monokromatör

Monokromatörler oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzenektir. AAS'de atomlar dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması nedeniyle çok yüksek ayırma gücüne sahip monokromatörlere gerek yoktur. AAS'de kullanılan monokromatörler genel olarak ışığın girdiği yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve çıkış yarığından oluşur.

1.5.1.4. Dedektörler

AAS'de ışın enerjisinin sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelmektedir. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinota çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder. Sonuçta foton enerjisi elektronik sinyaline çevrilmiş olur.

1.5.2. AAS'de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik sapmaya neden olan etkilere girişim denir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler

olarak sınıflandırılırlar. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki ederler.

1.5.2.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan birisi az uçucu bileşiklerin oluşmasıyla atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Bu durumda düşük sonuçlar elde edilir.

Diğer bir neden, serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom ve radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Kimyasal girişimler alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile ortadan kaldırılabılır. Bunun dışında aşağıdaki yöntemler de uygulanabilir.

- Örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
- Girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
- Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
- Standart ekleme yöntemi uygulanır.

1.5.2.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltinin vizkozite, yüzey gerilimi, uçuculuk, özgül ağırlık gibi sisleşme verimini etkileyen fiziksel özelliklerin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından kaynaklanır. Örneğin, örnek hazırlama işlemlerinde genellikle yüksek asidik çözeltiler kullanılmasıyla vizkozite yükselir. Bu özelliklerin farklı olması birim zamanda aleve taşınan çözelti hacmini, sisleşme verimini ve alevin sıcaklığını etkiler. Böyle durumlarda birim hacimdeki atom sayısı genellikle azaldığından fiziksel girişimde negatif etki görülür. Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özelliklerini, örneğin seyreltilmesi veya standart çözeltilerin aynı ortamda hazırlanması gibi işlemlerle birbirine benzeterek giderilebilir. Bunun yanında analiz elementi ekstraksiyon, iyon değişim, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltininkine benzeyen bir ortama alınarak fiziksel girişimler giderilebilir. Fakat en etkili yöntem standart ekleme yöntemidir.

1.5.2.3. İyonlaşma Girişimleri

Atomlaştırıcıda bazı elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilirler. Özellikle oksijen ve diazot monoksitin kullanıldığı alevlerde, yüksek sıcaklıktan dolayı iyonlaşma önemlidir. Aşağıda verilen dengenin bir sonucu olarak serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşır.



Burada M^0 yüksüz bir atom veya molekül, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^0 türünün spektrumu, M^+ 'nin spektrumundan tamamen farklıdır. Ayrıca iyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Ancak atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi birçok elementin tam olarak atomlaşmasına engel olacağından kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma girişimi önlemenin en iyi yolu standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjileri küçük lityum, sodyum ve potasyum gibi başka bir elementin eklenmesidir. Böylece analizi yapılan metale ait, $M^0 \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesi, eklenen bu alkali metallerin daha kolay iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan elementin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

1.5.2.4. Spektral Girişimler

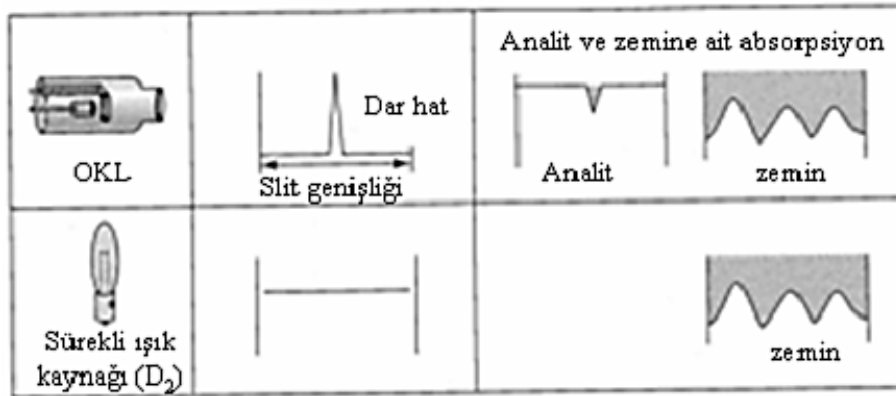
Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu ortaya çıkan girişimdir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi, çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmadığı durumlarda birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Örneğin Cd 228.802 nm ve As 228.812 nm, Al 308.215 nm ve V 308.211 nm hatları birbirine yakındırlar ve çakışabilirler. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldığı zaman analiz yapılır.

1.5.2.5. Zemin Girişimi

Zemin girişimi atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması sonucu oluşur. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler absorbandsa artışa neden olduğundan tayinlerin doğruluğu bozular. Zemin girişiminin önüne geçmek için zemin düzeltme teknikleri kullanılır.

Zemin girişimlerini gidermek için sürekli ışık kaynağının kullanımı yöntemi, çift-hat yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith Hieftje yöntemleri geliştirilmiştir.

Sürekli ışın kaynağı kullanımı yönteminde, oyuk katot lambasına ek olarak döteryum ya da hidrojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışın kaynağı kullanılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışın analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbands bulunur (Şekil 8).



$$Abs_{OKL}(\text{analit+zemin}) - Abs_{D_2}(\text{zemin}) = Abs(\text{analit})$$

Şekil 8. Sürekli ışık kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi

Çift-hat yöntemi, absorbandsın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. İlk ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. Analite ait dalga boyunda elde edilen absorbands analit atomlarının ve zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbandslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon

yapmayacağı ve birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılıdır. Bu dalga boyunda ölçülen absorptans zemin girişimine neden olan türlere aittir. İki absorptans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına aittir.

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. π -hattı manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. σ^+ ve σ^- bileşenleri π bileşenine göre sırasıyla daha küçük ve daha büyük dalga boylarındadır ve π bileşeninin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında böylece ayrılan bileşenler ayrıca birbirlerine dik düzlem dalgalarıdır. Işın kaynağından gelen ışın bir polarizör yardımı ile manyetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Bu bileşenler atomlaştırıcıdan geçerken π bileşenleri analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşeni ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorptansların farkı ölçülerek analite ait absorptans değeri hesaplanır.

Smith Hieftje zemin düzeltme yönteminde oyuk katot lamba önce normal ve sonra yüksek akımda çalıştırılır. Normal akımda elde edilen absorptans değeri hem analite hem de ortamda bulunan ve girişime neden olan türlere ait absorptans değeridir. Yüksek akımda ölçülen absorptans değeri ise sadece girişim yapan türlere ait absorptans değeridir. İki absorptans arasındaki fark sadece analite ait absorptans değerini verir [122,123].

1.5.3. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.5.3.1. Duyarlık

Standart çözeltiler için okunan absorptans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık analitin % 1'lik absorpsiyonuna ya da 0.0044 absorptans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır.

1.5.3.2. Doğruluk

Doğruluk elde edilen sonuçların gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlığını ifade eder. Ancak gerçek değer bilinemediğinden sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için analitin standart referans maddeleri kullanılarak ve farklı analitik

yöntemlerle analiz edilmesiyle belirlenir. Doğruluk mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

$$\text{Mutlak kata} = E = x_i - x_t \quad (11)$$

$$\text{Bağıl hata} = Er = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (12)$$

şeklinde verilir. Burada x_i ; ölçülen değer, x_t ; söz konusu büyüklüğün gerçek veya gerçek kabul edilen değeridir.

1.5.3.3. Kesinlik

Kesinlik aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı gösterir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçütleri standart sapma ve bağıl standart sapmadır.

1.5.3.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (GS), belli bir güven seviyesinde rapor edilebilir en küçük derişimdir. Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Tanık ya da tanığa yakın derişimde hazırlanan en az 10 ölçüm sonucu elde edilen sinyallerin standart sapmasının iki veya üç katı alınarak hesaplanır.

FAAS yönteminde çalışılan elementlerin doğrusal aralığı Cu(II) için 1-3 mg L⁻¹, Cd(II) için 0,2-0,6 mg L⁻¹, Au(III) için 1,6-4,8 mg L⁻¹ ve Pd(II) için 1,6-4,8 mg L⁻¹'dir. Çevresel ve gıda numunelerinde FAAS yöntemi ile araştırılan bu analit iyonlarının derişimleri cihazın gözlenebilme sınırının altında kaldıklarından katı faz ekstraksiyon zenginleştirme tekniği kullanılarak analit derişimleri tayin sınırına getirilmiştir.

1.5.3.5. Tayin Sınırı

Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde tayin edilebildiği en düşük derişme tayin sınırı (TS) denir. Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan gerçek tayinler için gözlenebilme sınırının 5 veya 10 katı alınır ki bu değere tayin sınırı denir.

1.5.3.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştii aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

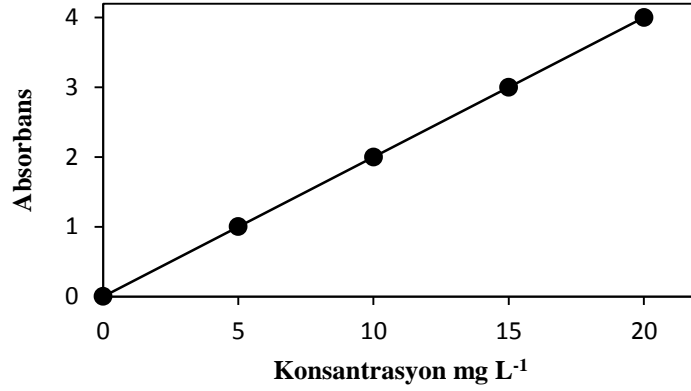
1.5.4. AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomlarının kendilerine özgü dalga boyundaki ışığı absorplayıp uyarıldıklarında elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçile dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

AAS'de elementlerin kantitatif tayinleri için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.5.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Kalibrasyon grafiği çizmek için konsantrasyonları bilinen bir seri standart çözelti hazırlanır. Standart çözeltilerin absorbansları sırasıyla okunur ve çözeltilerin derişimlerine karşılık absorbansları Şekil 9'daki gibi grafiğe geçirilir. Bu grafiğe kalibrasyon grafiği denir. Kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak absorbans değerlerine karşılık gelen derişimler bulunur. Örnek çözeltilerin absorbansları kalibrasyon grafiğinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştii aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerin absorbansları bu aralıkta değil ise seyreltme veya derişirme yoluyla bu aralığa düşürülmeye çalışılır.

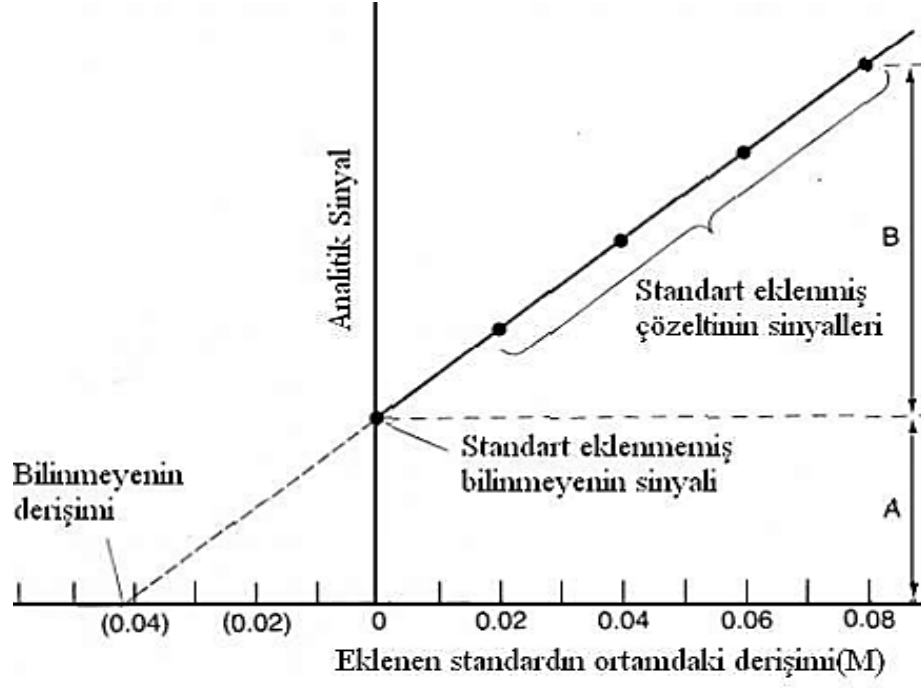


Şekil 9. Kalibrasyon grafiği

1.5.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

Standart ekleme yöntemi, numune matrisi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için AAS'de yaygın olarak kullanılmaktadır. Analitin bulunduğu çözeltide matris bileşenleri girişimlere neden olurlar. Kalibrasyon grafiği çizerek mevcut matris etkisi giderilemez. Ayrıca numune ve standartların matrisleri birbirine benzemediğinden sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği azalır. Matris etkilerinden kurtulmak ve numune ve standartların matrislerini birbirine benzetmek için standart ekleme yöntemi kullanılır.

Standart ekleme yönteminde aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapmadan önce çözeltiler belirli bir hacme seyreltilir. Numune miktarının yetersiz olduğu durumlarda belirli miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılır. Orijinal ve standart eklenmiş numunelerde ölçüm yapılır ve eklenen element derişimine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir (Şekil 10).



Şekil 10. Standart ekleme grafiği

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, metal tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Yanıcı ve yakıcı gaz olarak hava-asetilen kullanılmış ve zemin girişimi döteryum lamba ile giderilmiştir. Işın kaynağı olarak Perkin Elmer marka oyuk katot lambalar kullanılmıştır. Çalışılan her bir elementin rezonans dalga boylarında (Pd; 244,79 nm, Au; 242,80 nm, Cu; 324,75 nm ve Cd; 228,80 nm) çalışılmıştır.

Çözeltilerin pH'larının ayarlanması için Hanna pH-211 marka cam elektrotlu pH metre, komplekslerin maksimum dalga boylarını belirlemek için Perkin Elmer çift ışın yollu ultraviyole-aisible spektrofotometresi, katı numunelerin çözünürleştirilmesinde, maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300°C olan Milestone Ethos D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan damıtık/deiyonize suyun elde edilmesinde ise Sartorius Milli-Q System (arium® 611UV) kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda kullanılan aseton, HNO₃, NaOH, etil alkol, dimetil sülfoksit (DMSO), Pd(NO₃)₂, NaCl, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, KI, NaF, NaCH₃COO, NH₄NO₃, V₂O₅, K₂Cr₂O₇, Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Mn(CO₃)₂, Al(NO₃)₃, glisin, KHC₈H₄O₄, KH₂PO₄ ve Na₂HPO₄ gibi reaktiflerin hepsi analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. CRM-SA-C Sandy Soil C (kumlu toprak) ve CRM-TMDW-500 Drinking Water (içme suyu) sertifikalı referans materyalleri High Purity Standart Inc. firmasından temin edilmiştir.

2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Değişik pH aralıklarında tampon çözeltileri hazırlamak için Sorenson Tampon Hazırlama Sistemi'nden yararlanılmıştır. İstenilen pH değerlerinde tampon çözeltileri hazırlamak için gerekli olan çözeltiler ve bu çözeltilerin hacim olarak karışım oranları aşağıda verildiği gibidir:

Çözelti A: 0,1 M HCl çözeltisi (4,05 mL derişik HCl çözeltisi alınarak son hacmi 500 mL'ye tamalanmıştır.)

Çözelti B: 0,1 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (3,75 g glisin ve 2,92 gram NaCl bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlanmıştır).

Çözelti C: 0,2 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (20,40 g potasyum hidrojenftalat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlanmıştır).

Çözelti E: 0,1 M NaOH çözeltisi (0,20 g sodyum hidroksit bir miktar saf suda çözülerek çözelti hacmi 500 mL'ye tamalanmıştır.)

Çözelti F: 0,067 M KH_2PO_4 (4,54 g potasyum hidrojen fosfat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlandı.)

Çözelti G: 0,067 M Na_2HPO_4 (5,93 g sodyum hidrojenfosfat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlandı.)

pH 2,0 tamponu hazırlamak için; 51,9 mL B çözeltisi çözelti A ile 100 mL'ye tamamlanır.

pH 3,0 tamponu hazırlamak için; 82,1 mL B çözeltisi çözelti A ile 100 mL'ye tamamlanır.

pH 4,0 tamponu hazırlamak için; 0,80 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlamıştır.

pH 5,0 tamponu hazırlamak için; 47,70 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlamıştır.

pH 6,0 tamponu hazırlamak için; 90,90 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlamıştır.

pH 7,0 tamponu hazırlamak için; 61,2 mL G çözeltisi çözelti F ile 100 mL'ye tamamlanır.

pH 8,0 tamponu hazırlamak için; 96,8 mL G çözeltisi G çözeltisi çözelti F ile 100 mL'ye tamamlanır.

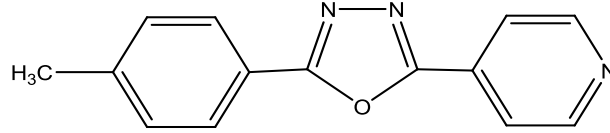
pH 10,0 tamponu hazırlamak için; 38,5 mL E çözeltisi B çözeltisi ile 100 mL'ye tamamlanır.

2.3.2. Ligant Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan ligantların adları, açık yapıları, sentez ve karakterizasyon aşamasında yararlanılan literatürler ve zenginleştirme çalışması yapılan metaller aşağıda verilmiştir:

- 2-pyridin-5-(4-tolil)-1,3,4-oksadiazole (L1, Şekil 11) [125]

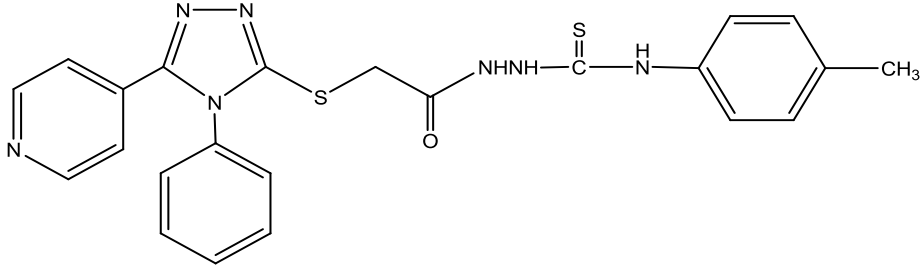
100 mL % 0,2 (a/v)'lik L1 ligandının hazırlanması için 0,2 g L1 tartılıp 100 mL etil alkol ve dimetil sülfoksit (DMSO) (1:1) karışımından çözülmüştür. L1 ligantı 0,5 M'lık HNO₃'lü ortamda, çalışılan metaller arasından sadece Au(III)'ün ayrılması ve zenginleştirilmesi için seçici olduğu belirlenmiştir.



Şekil 11. L1 ligandının molekül yapısı

- N-(4-metilfenil)-2-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il]tiyo]asetil}hidrazin karbotiyoamit (L2, Şekil 12) [126]

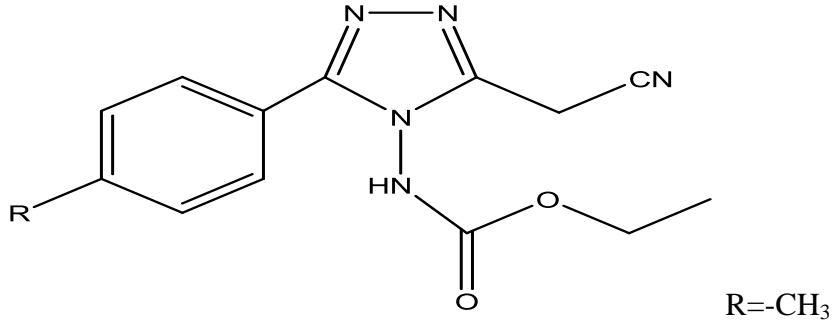
100 mL % 0,5'lik (a/v)'lik L2 ligandının hazırlanması için 0,5 g L2 tartılıp 100 mL etil alkol ve dimetil sülfoksit (DMSO) (1:1) karışımından çözülmüştür. L2 ligandı 0,5 M'lık HNO₃'lü ortamda, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.



Şekil 12. L2 ligandının molekül yapısı

- Etil [3-(siyanometil)-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4-il] karbamat (L3, Şekil 13) [127]

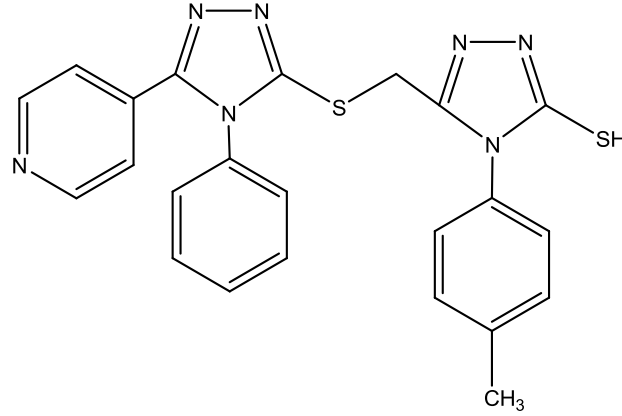
100 mL % 0,5'lik (a/v)'lik L3 ligandının hazırlanması için 0,5 g L3 tartılıp 100 mL etil alkol ve dimetil sülfoksit (DMSO) (1:1) karışımından çözülmüştür. L3 ligandı ile pH 6,0'da, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışılmıştır.



Şekil 13. L3 ligandının molekül yapısı

- 4-(4-metilfenil)-5-[[4-(fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4H-1,2,4-triazol-3-iyol (L4, Şekil 14) [126]

100 mL % 0,5'lik (a/v)'lik L4 ligandının hazırlanması için 0,5 g L4 tartılıp 100 mL etil alkol ve dimetil sülfoksit (DMSO) (1:1) karışımından çözülmüştür. L3 ligandı ile de pH 6,0'da Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışılmıştır.



Şekil 14. L4 ligandının molekül yapısı

2.3.3. Kolon Dolgu Maddelerinin Hazırlanması

Amberlite XAD-4 ve Amberlite XAD-1180 reçineleri sırasıyla 1 M NaOH, 1 M HCl, aseton ve su ile yıkanarak süzüldü. Etüvde 1 saat 105 °C’de kurutulup, desikatörde muhafaza edildi. Uygun miktarda (0,250 g) tartılan reçine üzerine saf su ilave edilerek çalkalandıktan sonra kolon musluğu kapatılarak kolon hacminin $\frac{1}{4}$ ’ ü kadar saf su ile dolduruldu. Daha sonra kolona beherdeki reçine ilave edildi. Reçine yüzeyi kuru kalmayacak şekilde reçine kolona yerleştirildi. Kolon içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için kolon ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra tekrar dinlenmeye bırakıldı.

2.3.4. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışılacak elementlerin % 0,5 (v/v)’lik HNO₃’te hazırlanmış olan 1000 mg L⁻¹ konsantrasyondaki stok çözeltileri amaca göre seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır.

2.4. Geliştirilen Yöntemler

Bu çalışmada L1, L2, L3 ve L4 ligantlarının SPE yöntemi ile Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III), Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Co(II), Au(III), Pd(III) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabileceği araştırılmıştır. Bu amaçla, çeşitli konsantrasyonlarda metal çözeltileri hazırlanmış ve SPE yöntemi ile her bir ligant ayrı ayrı denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre L1 ligandının 0,5 M HNO₃’lü

ortamda Au(II) iyonları için seçici olduğu, L2 ligandının 0,5 M'lık HNO₃'lü ortamda Au(III) ve Pd(II) iyonları için ve L3 ve L4 ligantlarının pH 6,0'da Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Yöntemler optimum çalışma şartlarının belirlenmesi için model çözeltilere uygulanmıştır.

L1 ile SPE yöntemiyle Au(III) iyonlarının seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 4,0 µg Au(III) içeren 50 mL'lik sulu çözeltisi 0,5 M HNO₃'lü olacak şekilde ayarlandı ve üzerine 2 mg (1,0 mL % 0,2 (a/v)) L1 ilave edildi. 10 dakika beklendikten sonra Amberlit XAD-4 reçinesi bulunan mini kolondan geçirildi. Kolonda reçineye tutunan metal kompleksleri 7,5 mL 1M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Sıyırma çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlanarak Au(III) konsantrasyonu FAAS ile tayin edildi.

L2 ile SPE yöntemi kullanılarak Au(III) ve Pd(II) iyonlarının eşzamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 4,0 µg Au(III) ve 4,0 µg Pd(II) içeren sulu çözeltisi 0,5 M HNO₃'lü olacak şekilde ayarlandı ve üzerine 7,5 mg (1,5 mL % 0,5 (a/v)) L2 ilave edildi, 10 dakika beklendikten sonra Amberlit XAD-1180 reçinesi bulunan dolgulu kolondan geçirildi. Reçineye tutunan metal kompleksleri 7,5 mL 1 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Sıyırma çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacim 2 mL'ye saf su ile tamamlanarak Au(III) konsantrasyonu FAAS ile tayin edildi.

L3 ile SPE yöntemi kullanılarak Cu (II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II) içeren 50 mL'lik çözeltinin pH değeri 6,0'a ayarlandı. Daha sonra bu çözelti üzerine 7,5 mg (1,5 mL % 0,5 (a/v)) L3 ilave edilerek 10 dakika beklendi. Analit çözeltisi Amberlit XAD-1180 içeren dolgulu mini kolondan geçirildikten sonra reçinede tutunan metal kompleksleri 7,5 mL 1 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Sıyırma çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacim saf suyla 2 mL'ye tamamlandı. Cu(II) ve Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi.

L4 ile SPE yöntemi kullanılarak Cu (II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II) içeren 50 mL'lik çözeltinin pH değeri 6,0'a ayarlanarak üzerine 7,5 mg (1,5 mL % 0,5 (a/v)) L3 ilave edildi. 10 dakika beklendikten sonra analit çözeltisi Amberlit XAD-1180 içeren dolgulu mini kolondan geçirildi. Reçinede tutunan metal kompleksleri 7,5 mL 1 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Sıyırma çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacim saf su 2 mL'ye tamamlanarak Cu(II) ve Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile Tayin edildi.

2.5. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler

Geliştirilen bu yöntemler çevresel örneklere uygulanmıştır. Çevresel su numuneleri, dere suyu, Trabzon/Şana'dan, deniz suyu Trabzon/KTÜ Sahil Tesislerinden alınmıştır.

Katı numunelerden toprak numunesi KTÜ Kanuni Kampüsün'den, anot çamuru; Kayseri/Hes Kablo Ticaret A.Ş.'den, altın cevheri Ordu/Akoluk'tan, elektronik atık KTÜ Maden Mühendisliği bölümünden, pirinç, mercimek, çay, tütün, bulgur, nohut, buğday, kırmızı pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, biber kurusu ve üzüm kurusu marketten temin edilmiştir.

2.6. Çevresel Numunelerin Analizi

Katı numunelerin analiz için gerekli parçalama işlemi Milestone Ethods D mikro dalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için toprak, anot çamuru, altın cevheri, pirinç, mercimek, çay, tütün, bulgur, nohut, buğday, kırmızı pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, biber kurusu ve üzüm kurusu ve sertifikalı referans materyaller CRM-SA-C Sandy Soil C, CRM TMDW-500 Drinking Water 0,1 mg hassasiyetle tartılarak numuneler teflon kaplara konulmuştur. Toprak, anot çamuru, altın cevheri, CRM-SA-C Sandy Soil C için çözünürleştirme reaktifi olarak 4,5 mL HCl, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL HF ve 2,0 mL H₂O₂ kullanılmışken, pirinç, mercimek, çay, tütün, bulgur, nohut, buğday, kırmızı pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, biber kurusu ve üzüm kurusunun çözünürleştirilmesi için 6,0 mL HNO₃ ve 2,0 mL H₂O₂ kullanılmıştır. Daha sonra numuneler mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde Tablo 4'te verilen programa göre çözünürleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra saf su ile hacimleri 50 mL'ye seyreltilmiştir.

Çalışmada kullanılan su numuneleri 0,45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzölmüş ve % 1 (a/v)'lik HNO₃ ile asitlendirildikten sonra polietilen şişelerde saklanmıştır.

Tablo 4. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program

Basamak	Zaman (dk)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220
Havalandırma süresi: 3 dk				

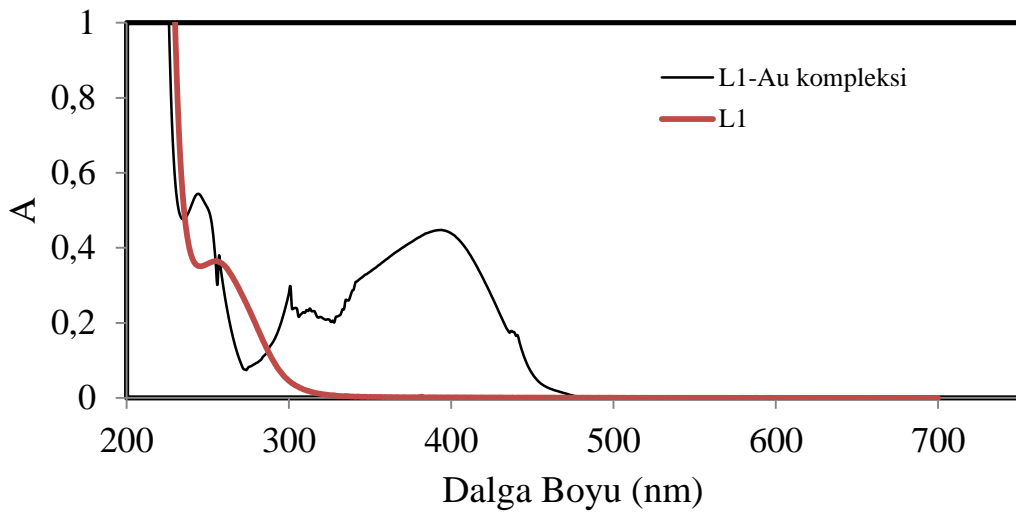
3. BULGULAR

3.1. Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu

Gerçekleştirilen SPE yöntemleri ile analit iyonlarının geri kazanımları üzerine pH, HNO₃ konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi türü, sıyırma çözeltisi hacmi, kompleksleştirici miktarı, numune hacmi, yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans materyaller kullanılmış ve ayrıca katı ve su numuneleri matriksine ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır.

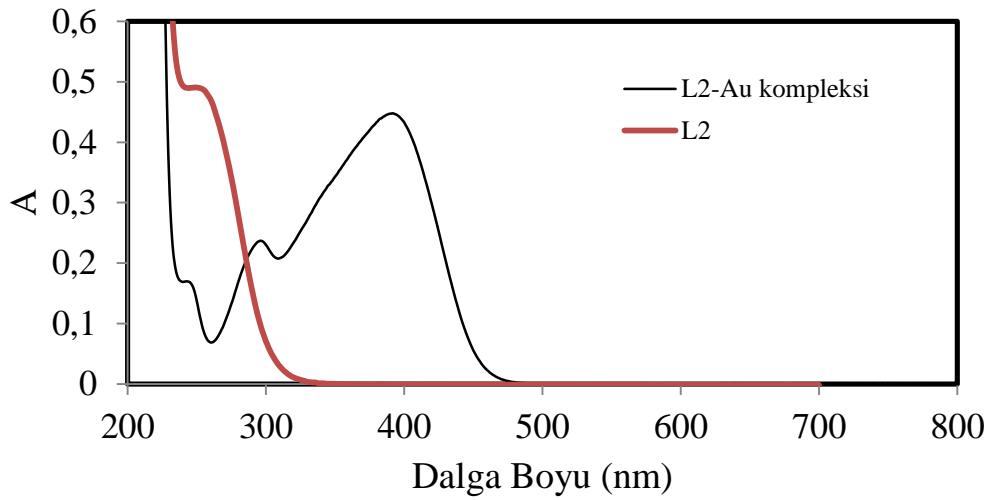
3.1.1. Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ L1 çözeltisi üzerine ve 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Au(III) çözeltisinden karıştırılarak ortam 0,5 mol L⁻¹ HNO₃'lük olacak şekilde ayarlandıktan oluşan kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu tespit edebilmek için Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm arasında tarama yapıldı. Au(III) içermeyen ligant çözeltisi için aynı aralıkta tarama yapıldığında liganın maksimum absorbands yaptığı dalga boyu 255 nm olarak tespit edildi. L1-Au(III) kompleksinin maksimum absorbandsı ise 394 nm olarak gözlemlendi (Şekil 15).

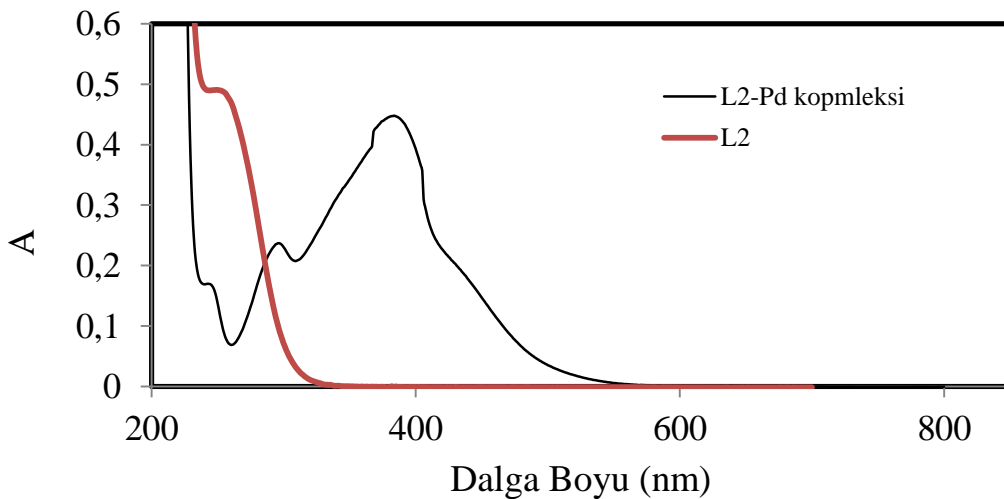


Şekil 15. L1 liganının ve L1-Au(III) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ L2 çözeltisi üzerine ve 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Au(III) ve Pd(II) çözültiden ilave edilerek çözelti $0,5$ mL L⁻¹ HNO₃'lü olacak şekilde arlandı. Oluşan komplekslerin maksimum absorbanst yaptığı dalga boylarını tespit etmek için Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm arasında tarama yapıldı. Sadece ligant çözeltisinin maksimum absorbanstı 253 nm olarak tespit edildi. L2-Au(III) kompleksinin maksimum absorbanstı 392 nm (Şekil 16) ve L2-Pd(II) kompleksinin maksimum absorbanstı 394 nm (Şekil 17) olarak gözlemlendi.

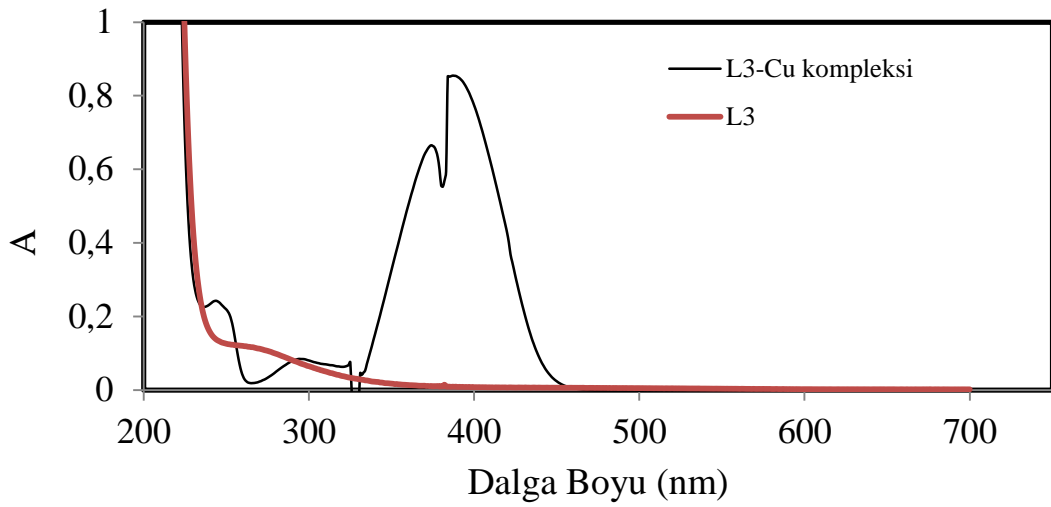


Şekil 16. L2 ligandının ve L2-Au(III) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

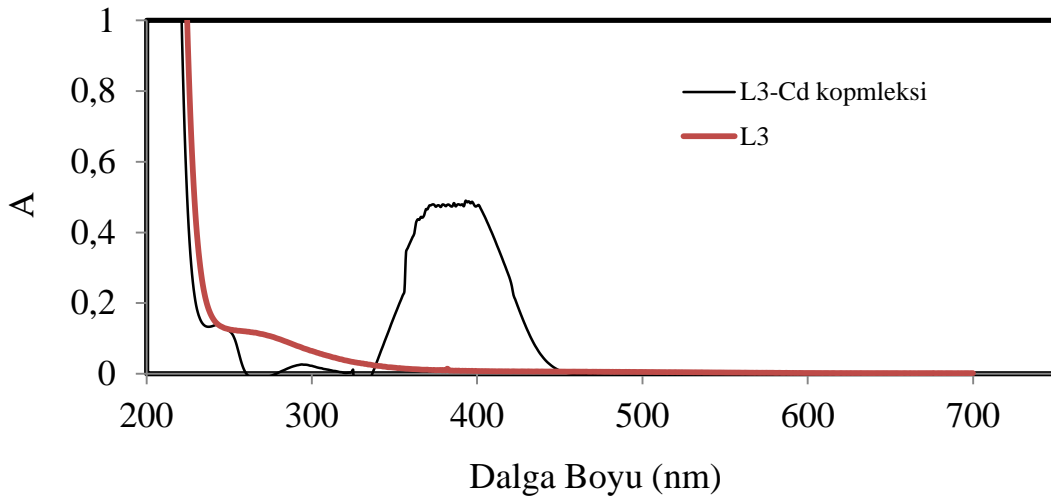


Şekil 17. L2 ligandının ve L2-Pd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ L3 çözeltisi üzerine ve 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Cu(II) ve Cd(II) çözeltiden ilave edilerek pH 6,0 olacak şekilde ayarlandıktan sonra Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm arasında tarama yapıldı. Sadece ligant çözeltisinin maksimum absorpsansı 303 nm olarak tespit edildi. L3-Cu(III) kompleksinin maksimum absorpsansı 387 nm (Şekil 18) ve L3-Cd(II) kompleksinin maksimum absorpsansı 395 nm (Şekil 19) olarak gözlemlendi.

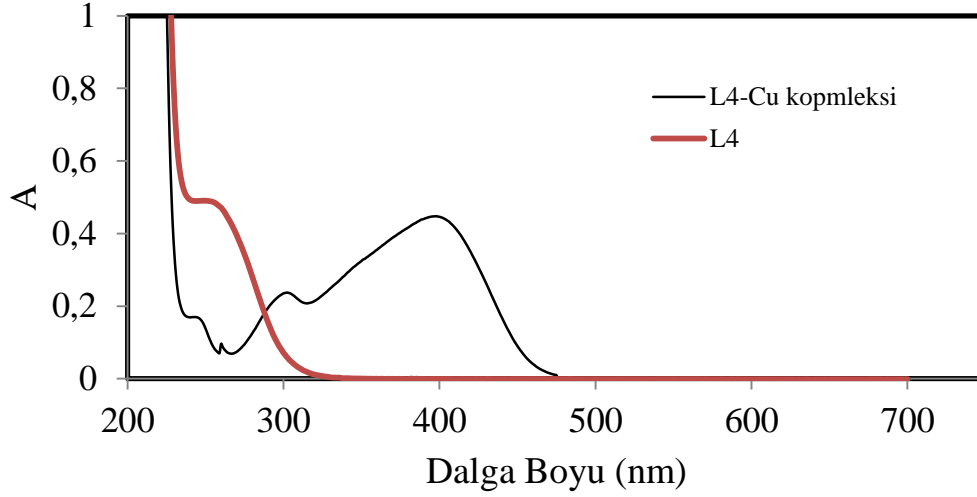


Şekil 18. L3 ligandının ve L3-Cu(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

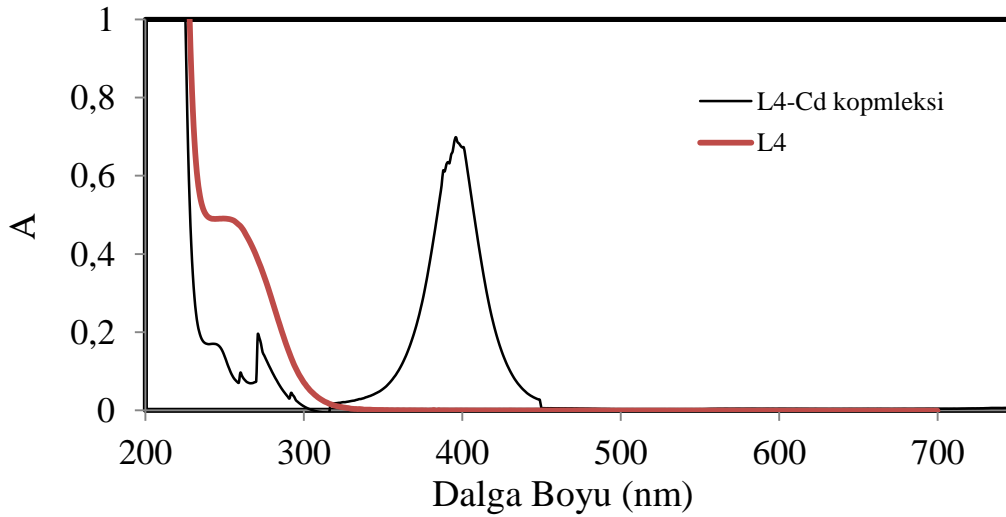


Şekil 19. L3 ligandının ve L3-Cd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ L4 çözeltisi üzerine ve 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Cu(II) ve Cd(II) çözeltiden ilave edilerek pH 6,0'a ayarlandı. Oluşan Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm arasında tarama yapıldı. Sadece ligand çözeltisinin maksimum absorbansı 266 nm olarak tespit edildi. L4-Cu(III) kompleksinin maksimum absorbansı 398 nm (Şekil 20) ve L4-Cd(II) kompleksinin maksimum absorbansı 396 nm (Şekil 21) olarak gözlemlendi.



Şekil 20. L4 ligandının ve L4-Cu(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu



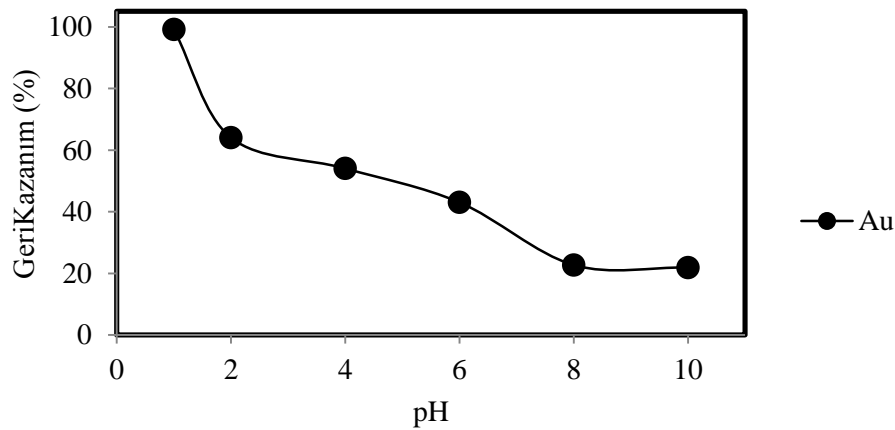
Şekil 21. L4 ligandının ve L4-Cd(II) kompleksinin Uv-görünür bölge spektrumu

3.1.2. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımlarının pH ile değişimini belirlemek için pH 2-10 aralığı taranmıştır. Ayrıca L1 ile Au(III)'ün ve L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanım verimleri asidik pH'larda daha yüksek olduğundan bu yöntemler için ayrıca HNO₃ konsantrasyonunun etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen verilerden L1 ile Au(III)'ün (Tablo 5, Şekil 22) ve L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin pH ile geri kazanımlarının değişimi (Tablo 6, Şekil 23 ve 24) ve L1 ve L2 için HNO₃ konsantrasyonlarına karşılık % geri kazanım grafikleri (Tablo 7, 8, Şekil 25 ve 26) verilmiştir. Ayrıca L3 ve L4 için pH'a karşılık % geri kazanım grafikleri (Tablo 9, 10 ve Şekil 27 ve 28) verilmiştir.

Tablo 5. pH'ın geri kazanıma etkisi (L1)

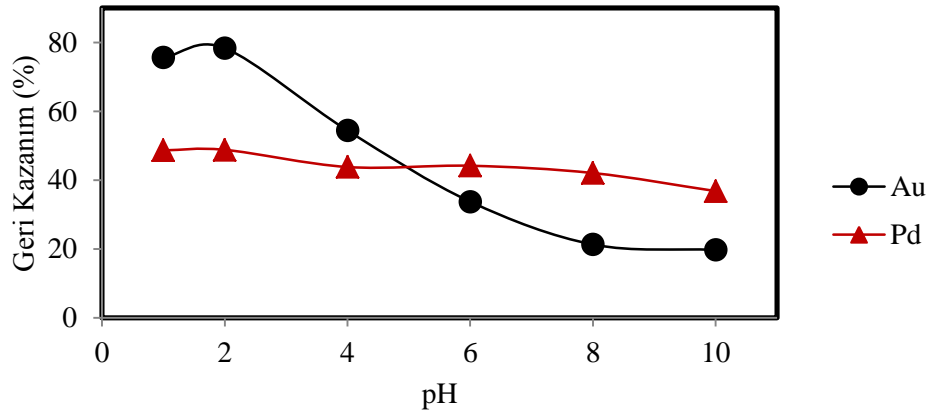
pH	Geri Kazanım (%)
1	99,22 ± 0,26
2	63,14 ± 0,17
4	56,03 ± 0,21
6	42,30 ± 0,12
8	20,12 ± 0,08
10	19,32 ± 0,16



Şekil 22. L1 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 1,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 6. pH'in geri kazanıma etkisi (L2)

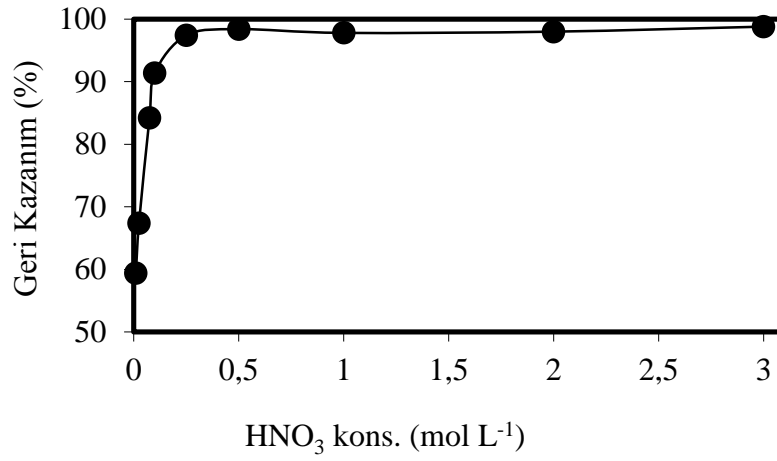
pH	Geri Kazanım (%)	
	Au(III)	Pd(II)
1	76,0 ± 0,2	49,0 ± 0,5
2	78,3 ± 0,8	49,1 ± 0,6
4	54,4 ± 0,1	44,2 ± 0,8
6	34,0 ± 0,8	44,1 ± 0,3
8	21,2 ± 0,2	42,0 ± 0,6
10	20,0 ± 0,7	37,2 ± 0,5



Şekil 23. L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 7. HNO₃ konsantrasyonunun geri kazanıma etkisi (L1)

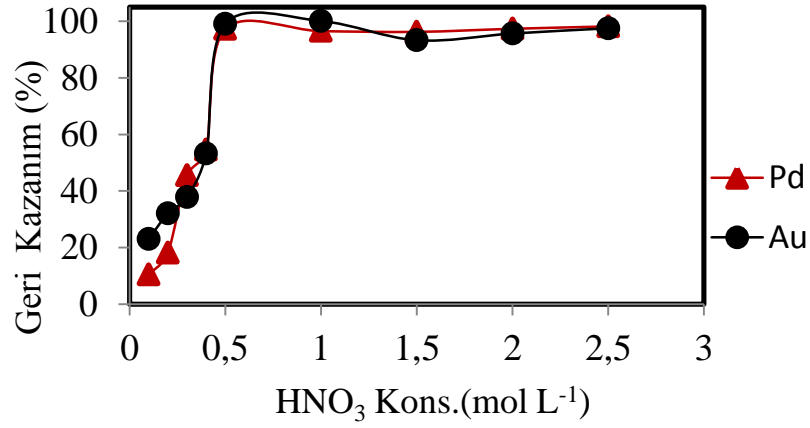
HNO ₃ Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
0,1	59,40 ± 0,15
0,2	67,40 ± 0,21
0,3	84,20 ± 0,11
0,4	91,40 ± 0,13
0,5	97,40 ± 0,18
1,0	98,40 ± 0,06
2,0	98,00 ± 0,14
3,0	98,80 ± 0,12



Şekil 24. L1 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine HNO₃ konsantrasyonunun etkisi (Numune Hacmi 50 mL, *n*:3, ligant miktarı 1,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 8. HNO₃ konsantrasyonunun geri kazanıma etkisi (L2)

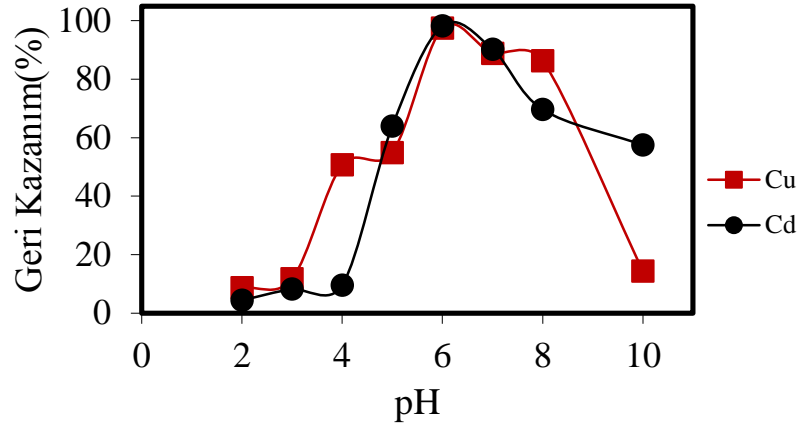
HNO ₃ Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)	
	Au(III)	Pd(II)
0,1	23,0 ± 0,8	11,0 ± 3,4
0,2	32,1 ± 0,2	18,1 ± 0,3
0,3	38,0 ± 0,6	46,2 ± 0,1
0,4	53,2 ± 0,0	55,3 ± 0,6
0,5	99,1 ± 0,2	97,1 ± 0,7
1	100,1 ± 0,5	97,3 ± 0,4
1,5	93,3 ± 0,8	96,2 ± 0,2
2,0	96,0 ± 0,7	97,3 ± 0,3
2,5	98,3 ± 0,5	98,2 ± 0,5



Şekil 25. L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları üzerine HNO₃ konsantrasyonunun etkisi (Numune Hacmi 50 mL, *n*:3, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 9. pH'in geri kazanıma etkisi (L3)

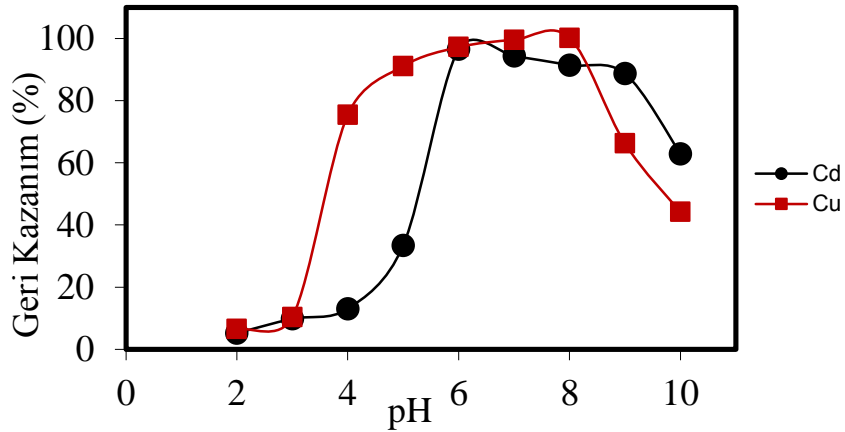
pH	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
2	9,1 ± 0,2	4,3 ± 0,3
3	12,3 ± 0,5	8,2 ± 0,5
4	51,2 ± 0,6	10,4 ± 0,7
5	55,0 ± 0,3	64,1 ± 0,4
6	97,4 ± 0,6	98,2 ± 0,3
7	89,1 ± 0,5	90,2 ± 0,2
8	86,3 ± 0,3	70,3 ± 0,6
10	14,4 ± 1,7	57,4 ± 0,5



Şekil 26. L3 ile Cu(III) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 10. pH'in geri kazanıma etkisi (L4)

pH	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
2	7,0 ± 0,23	5,2 ± 0,14
3	10,3 ± 0,37	10,1 ± 0,21
4	75,4 ± 0,42	13,1 ± 0,32
5	91,1 ± 0,81	33,0 ± 0,28
6	97,2 ± 0,37	97,3 ± 0,31
7	99,1 ± 0,3	94,3 ± 0,28
8	100,2 ± 0,54	91,4 ± 0,23
9	66,2 ± 0,32	89,1 ± 0,25
10	44,2 ± 0,12	63,1 ± 0,14



Şekil 27. L4 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine pH etkisi (Numune Hacmi 50 mL, $n:3$, ligant miktarı 7,5 mg, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

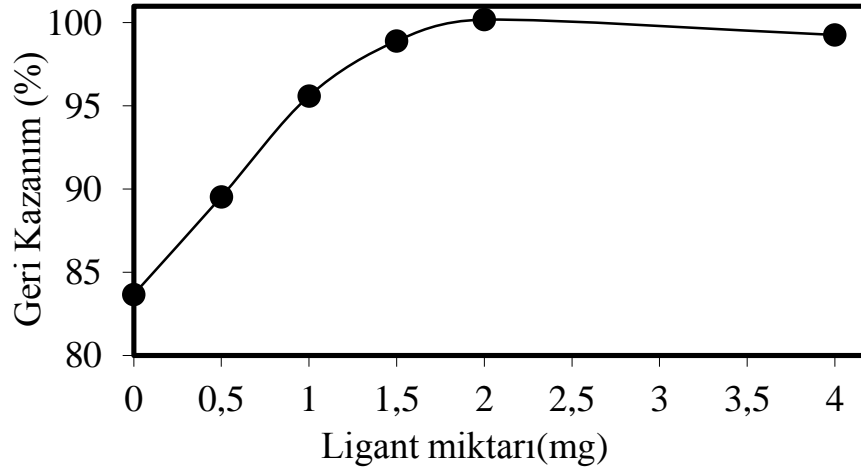
3.1.3. Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi

Au(III) geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi, 0-4,0 mg (0-2,0 mL % 0,2(a/v)) aralığında incelenmiştir (Tablo 11, Şekil 28). Bunun için 4 µg Au(III) içeren çözelti üzerine 0-4,0 mg arasında değişen miktarlarda L1 çözeltisinden ilave edildikten ortam 1 mol L⁻¹ HNO₃'lü olacak şekilde ayarlandı. Hazırlanan çözelti kolondan uygun bir hızla geçirildi ve kolonda tutunan kompleksler 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile alınarak Au(III) derişmi FAAS ile tayin edildi. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımları üzerine L2 miktarının etkisini incelemek için 0-15 mg (0-3,0 mL, % 0,5 (a/v)) aralığında değişen miktarlarda L2

çözeltisi 4 µg Au(III) ve 4 µg Pd(II) içeren çözeltiliye ilave edildikten sonra çözelti kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kompleksler 1 mol L⁻¹ HCl ile alınarak Au(III) ve Pd(II) derişimleri FAAS ile tayin edildi (Tablo 12, Şekil 29). L3 ve L4 miktarlarının Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımları üzerine etkilerini incelemek için 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cu(II) içeren çözeltilere ayrı ayrı L3 ve L4 ligantlarından eklenerek çözeltilerin pH'ları 6,0'a ayarlandı. Çözeltiler kolondan geçirildikten sonra kolonda tutunan kompleksler 1 mol L⁻¹ HCl ile alınarak Cu(II) ve Cd(II) derişimleri FAAS ile tayin edildi (Tablo 13 ve 14, Şekil 30 ve 31).

Tablo 11. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L1)

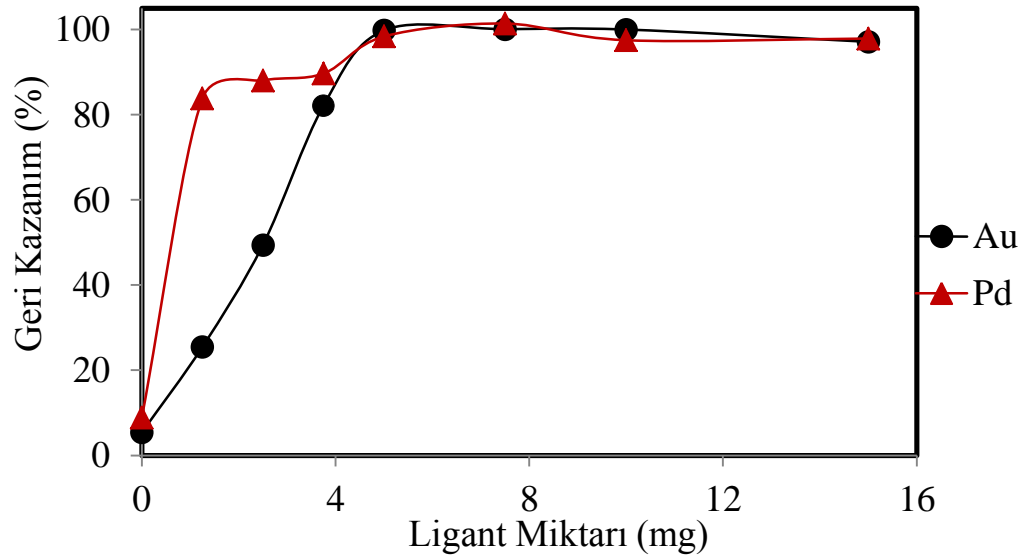
Ligant Miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)
0	84,1 ± 0,16
0,5	90,4 ± 0,09
1,0	96,2 ± 0,12
1,5	99,2 ± 0,08
2,0	100,1 ± 0, 11
4,0	99,2 ± 0,14



Şekil 28. Au(III) geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi (0,5 M HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, n:3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 12. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L2)

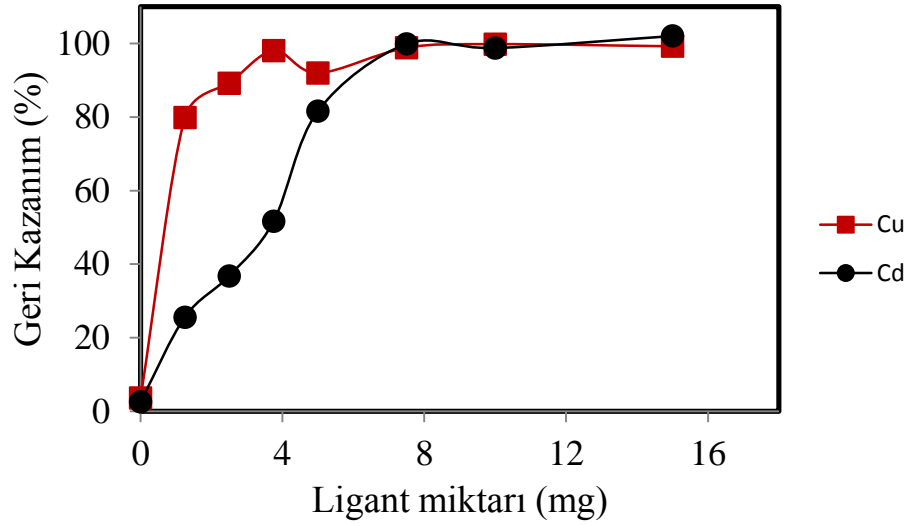
Ligant Miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)	
	Au(III)	Pd(II)
0	5,4 ± 0,18	9,1 ± 0,06
1,25	25,4 ± 0,04	84,4 ± 0,26
2,5	49,4 ± 0,14	88,1 ± 0,36
3,75	92,1 ± 0,11	90,1 ± 0,14
5,0	100,0 ± 0,23	98,4 ± 0,18
7,5	100,0 ± 0,06	101,2 ± 0,16
10	100,1 ± 0,16	97,2 ± 0,4
15	97,3 ± 0,03	98,4 ± 0,21



Şekil 29. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımları üzerine L2 miktarının etkisi (0,5 M HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, *n*:3, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 13. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L3)

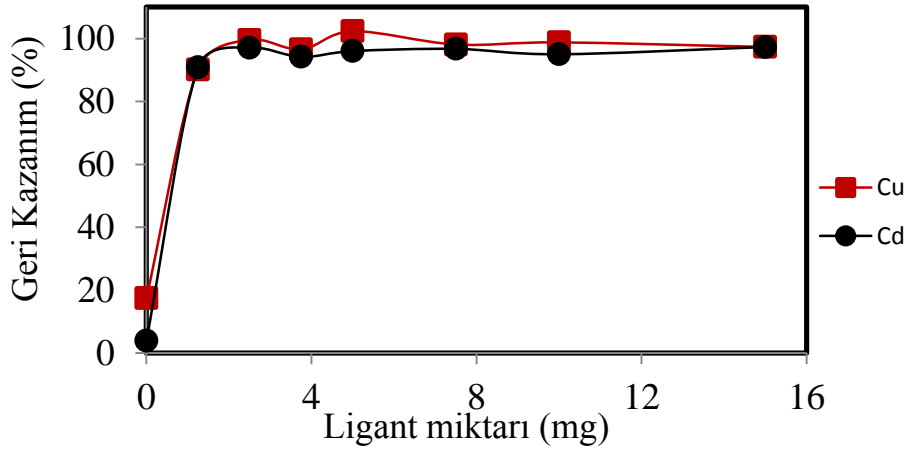
Ligant Miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
0	4,1 ± 0,06	3,1 ± 0,16
1,25	80,3 ± 0,08	26,1 ± 0,18
2,5	89,3 ± 0,16	37,3 ± 0,12
3,75	98,1 ± 0,07	53,2 ± 0,06
5,0	92,4 ± 0,12	82,3 ± 0,09
7,5	99,2 ± 0,08	100,1 ± 0,12
10	100,2 ± 0,18	99,0 ± 0,04
15	99,1 ± 0,21	101,3 ± 0,16



Şekil 30. Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımları üzerine L3 miktarının etkisi (pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, $n:3$, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

Tablo 14. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi (L4)

Ligant Miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
0	18,4 ± 0,16	4,0 ± 0,08
1,25	90,1 ± 0,13	91,3 ± 0,23
2,5	100,0 ± 0,24	97,0 ± 0,08
3,75	97,0 ± 0,15	95,1 ± 0,16
5,0	102,3 ± 0,32	96,1 ± 0,03
7,5	99,1 ± 0,12	97,2 ± 0,32
10	99,2 ± 0,07	96,0 ± 0,18
15	98,3 ± 0,13	97,3 ± 0,11



Şekil 31. Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımları üzerine L4 miktarının etkisi (pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, $n:3$, sıyırma çözeltisi: 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

3.1.4. Geri Kazanım Üzerine Sıyırma Çözeltisi Türünün Etkisi

Analit iyonların geri kazanımları üzerine sıyırma çözeltisi türünün etkisini incelemek amacıyla her bir yöntem için çeşitli çözücü sistemleri kullanılarak analit iyonlarının kolondan ayrılması sağlanmıştır. L1 ile Au(III)'ün, L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin, L3 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine sıyırma çözeltisinin etkileri Tablo 5, 6, 7 ve 8'de verilmiştir.

Tablo 15. Sıyırma çözeltisi türünün L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanıma etkisi

Sıyırma Çözeltisi ve Konsantrasyonu	Geri Kazanım (%)
1 M HCl (suda)	9,1 ± 0,8
1 M HNO ₃ (suda)	6,0 ± 0,2
2 M HCl (suda)	40,5 ± 1,6
2 M HNO ₃ (suda)	15,5 ± 0,1
1 M HCl (asetonda)	98,6 ± 1,5
1 M HNO ₃ (asetonda)	23,5 ± 0,3
2 M HCl (asetonda)	95,7 ± 1,3
2 M HNO ₃ (asetonda)	58,9 ± 1,4
1 M HCl (metanolde)	88,4 ± 1,4
1 M HNO ₃ (metanolde)	7,7 ± 0,6

Tablo 16. Sıyırma çözeltisi türünün L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi

Sıyırma Çözeltisi ve Konsantrasyonu	Geri Kazanım (%)	Geri Kazanım (%)
	Au	Pd
1 M HCl (suda)	22,9 ± 3,5	24,2 ± 0,4
1 M HNO ₃ (suda)	5,4 ± 0,6	17,0 ± 4,7
2 M HCl (suda)	40,0 ± 5,9	14,5 ± 5,4
2 M HNO ₃ (suda)	5,0 ± 0,6	8,8 ± 1,8
1 M HCl (asetonda)	103,0 ± 4,1	98,5 ± 0,1
1 M HNO ₃ (asetonda)	98,3 ± 2,8	27,3 ± 0,4
2 M HCl (asetonda)	101,1 ± 1,3	98,5 ± 0,6
2 M HNO ₃ (asetonda)	98,4 ± 4,1	64,3 ± 4,2
1 M HCl (metanolde)	85,9 ± 0,7	97,9 ± 1,3
1 M HNO ₃ (metanolde)	94,1 ± 2,0	88,3 ± 3,4

Tablo 17. Sıyırma çözeltilisi türünün L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi

Sıyırma Çözeltilisi ve Konsantrasyonu	Geri Kazanım (%)	
	Cu	Cd
1 M HCl (suda)	35,9 ± 1,1	42,6 ± 1,9
1 M HNO ₃ (suda)	35,1 ± 0,6	54,3 ± 2,0
2 M HCl (suda)	52,8 ± 2,3	59,8 ± 4,1
2 M HNO ₃ (suda)	37,2 ± 1,3	62,9 ± 2,9
1 M HCl (asetonda)	98,9 ± 1,3	98,3 ± 4,1
1 M HNO ₃ (asetonda)	86,6 ± 5,2	84,3 ± 1,4
2 M HCl (asetonda)	100,7 ± 0,9	98,8 ± 4,1
2 M HNO ₃ (asetonda)	91,9 ± 6,1	89,4 ± 3,8
1 M HCl (metanolde)	98,4 ± 0,2	89,1 ± 2,4
1 M HNO ₃ (metanolde)	96,8 ± 4,3	96,5 ± 5,9

Tablo 18. Sıyırma çözeltilisi türünün L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımlarına etkisi

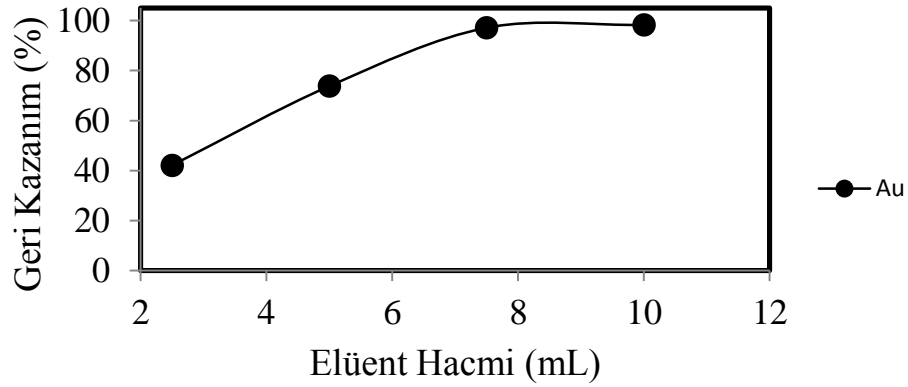
Sıyırma Çözeltilisi ve Konsantrasyonu	Geri Kazanım (%)	
	Cu	Cd
1 M HCl (suda)	69,2 ± 5,1	67,2 ± 1,1
1 M HNO ₃ (suda)	70,4 ± 0,9	57,4 ± 0,6
2 M HCl (suda)	64,6 ± 2,3	68,3 ± 1,0
2 M HNO ₃ (suda)	74,9 ± 2,1	70,2 ± 0,3
1 M HCl (asetonda)	102,7 ± 1,5	100,2 ± 0,8
1 M HNO ₃ (asetonda)	75,8 ± 1,0	93,0 ± 0,9
2 M HCl (asetonda)	98,1 ± 0,3	95,5 ± 4,4
2 M HNO ₃ (asetonda)	96,8 ± 1,1	95,5 ± 4,6
1 M HCl (metanolde)	101,7 ± 1,0	98,6 ± 0,1
1 M HNO ₃ (metanolde)	86,5 ± 3,1	95,3 ± 1,6

3.1.5. Geri Kazanım Üzerine Sıyırma Çözeltileri Hacminin Etkisi

L1 ile Au(III)'ün, L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin, L3 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II)'nin geri kazanımları üzerine belirlenen sıyırma çözeltilerinin hacimlerinin etkisini belirlemek için her bir yöntem için 2,5, 5,0, 7,5 ve 10,0 mL sıyırma çözeltisi kullanılarak denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan her bir katı faz ekstraksiyon yönteminde 5,0 mL sıyırma çözeltisi hacminden sonra kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşıldığı görüldü (Tablo 19-22, Şekil 32-35).

Tablo 19. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (L1)

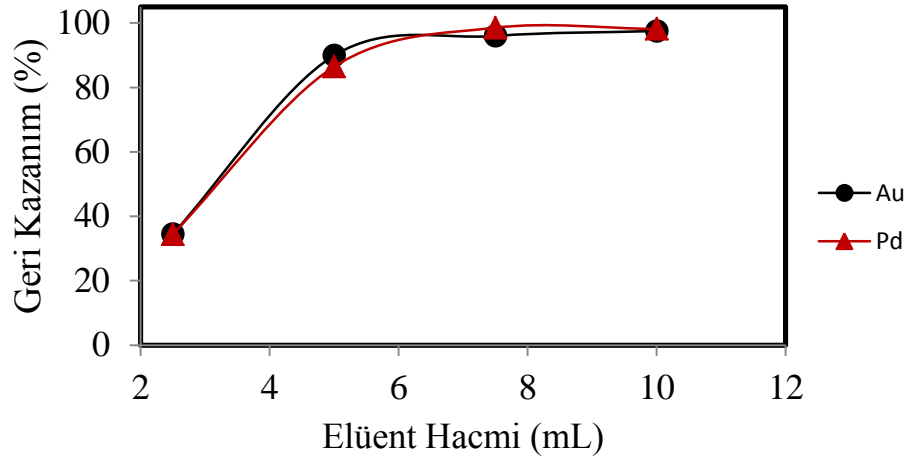
1 M HCl (asetonda) Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)
2,5	42,12 ± 0,05
5,0	74,03 ± 0,16
7,5	97,14 ± 0,25
10,0	98,30 ± 0,08



Şekil 32. Sıyırma çözeltisi hacminin L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Tablo 20. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (L2)

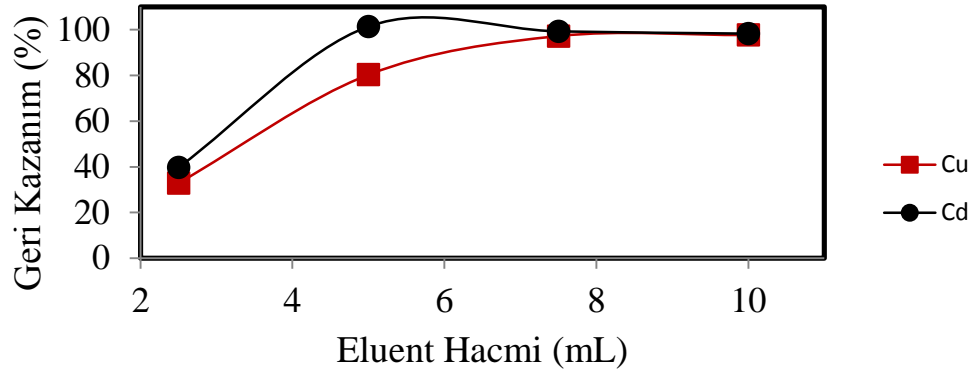
1 M HCl (asetonda) Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Au(III)	Pd(II)
2,5	34,41 ± 0,12	36,40 ± 0,04
5,0	90,03 ± 0,08	86,42 ± 0,16
7,5	96,11 ± 0,18	99,14 ± 0,14
10,0	98,32 ± 0,14	98,01 ± 0,24



Şekil 33. Sıyırma çözeltisi hacminin L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Tablo 21. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (L3)

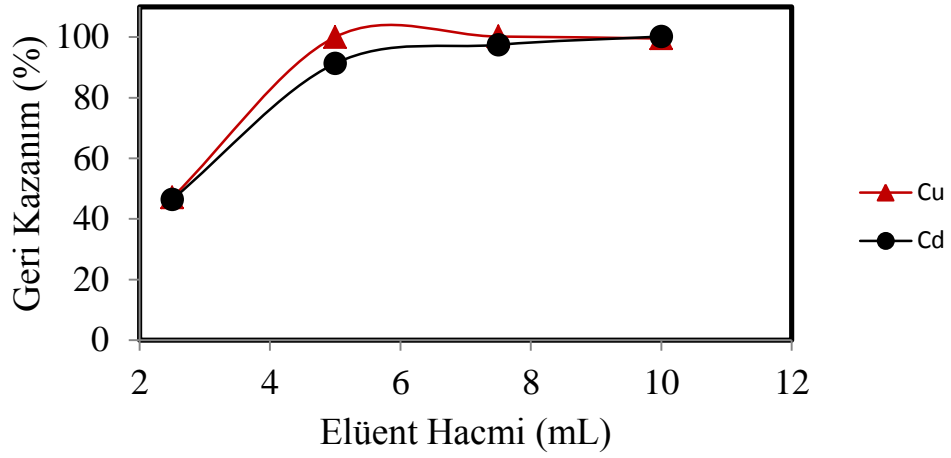
1 M HCl (asetonda) Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
2,5	33,02 ± 0,16	40,10 ± 0,04
5,0	80,30 ± 0,21	100,42 ± 0,06
7,5	97,03 ± 0,06	99,31 ± 0,05
10,0	98,11 ± 0,12	98,13 ± 0,02



Şekil 34. Sıyırma çözeltisi hacminin L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Tablo 22. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (L4)

1 M HCl (asetonda) Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
2,5	47,02 ± 0,21	46,41 ± 0,04
5,0	100,03 ± 0,18	92,30 ± 0,06
7,5	100,21 ± 0,16	97,01 ± 0,02
10,0	100,44 ± 0,12	100,23 ± 0,05



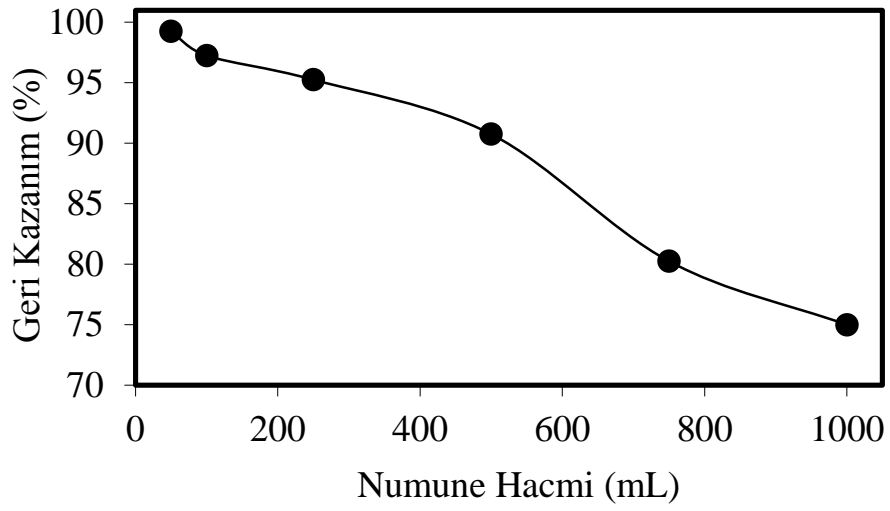
Şekil 35. Sıyırma çözeltisi hacminin L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

3.1.6. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Analit iyonların geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; L1 ile 4 µg Au(III) (Tablo 23, Şekil 36), L2 ile 4 µg Au(III) ve 4 µg Pd(II) (Tablo 24, Şekil 37), L3 ile 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II) (Tablo 25, Şekil 38) ve L4 ile 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II) (Tablo 26, Şekil 39) iyonlarını içeren 50-1000 mL aralığında değişen hacimlerde model çözeltiler kullanılarak incelenmiştir.

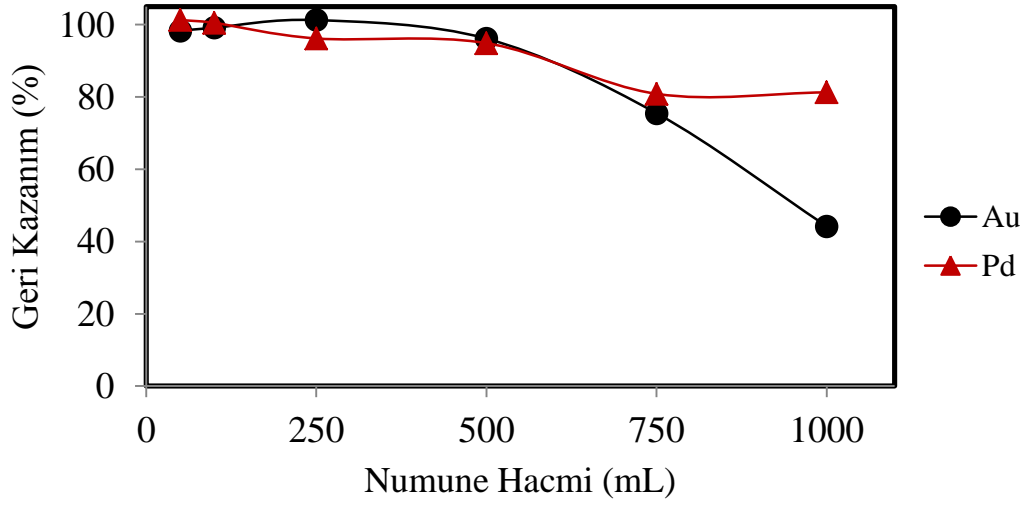
Tablo 23. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L1)

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)
50	99,21 ± 0,12
100	97,23 ± 0,07
250	95,04 ± 0,16
500	91,22 ± 0,21
750	80,12 ± 0,18
1000	75,42 ± 0,16

Şekil 36. L1 ile Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (0,5 molL⁻¹ HNO₃'lü ortam, 4,0 µg Au(III))

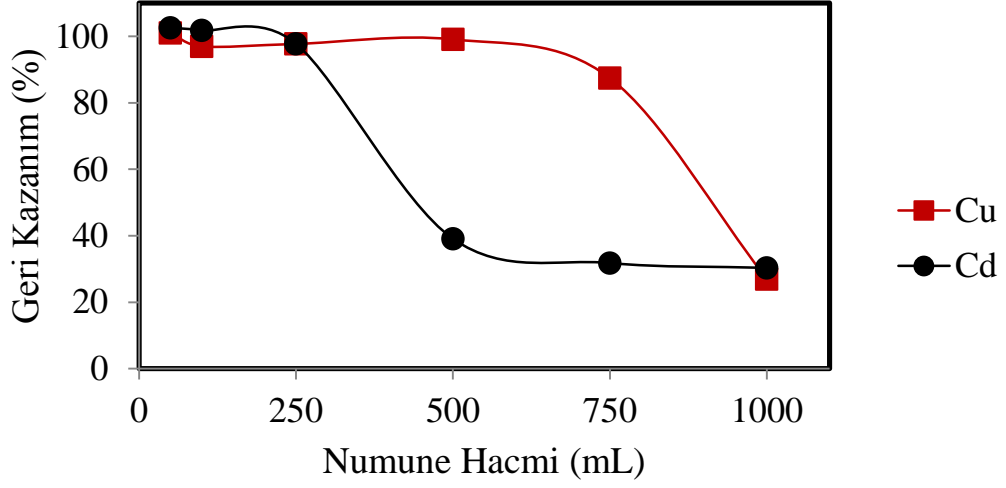
Tablo 24. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L2)

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Au(III)	Pd(II)
50	98,34 ± 1,4	101,30 ± 0,16
100	99,12 ± 1,6	100,02 ± 0,28
250	101,23 ± 0,42	96,21 ± 0,17
500	96,14 ± 0,16	95,10 ± 0,06
750	76,41 ± 0,21	81,32 ± 0,23
1000	44,23 ± 0,13	81,24 ± 0,15

Şekil 37. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (0,5 mol L⁻¹ HNO₃'lü ortam, 4,0 µg Au(III) ve 4,0 µg Pd(II))

Tablo 25. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L3)

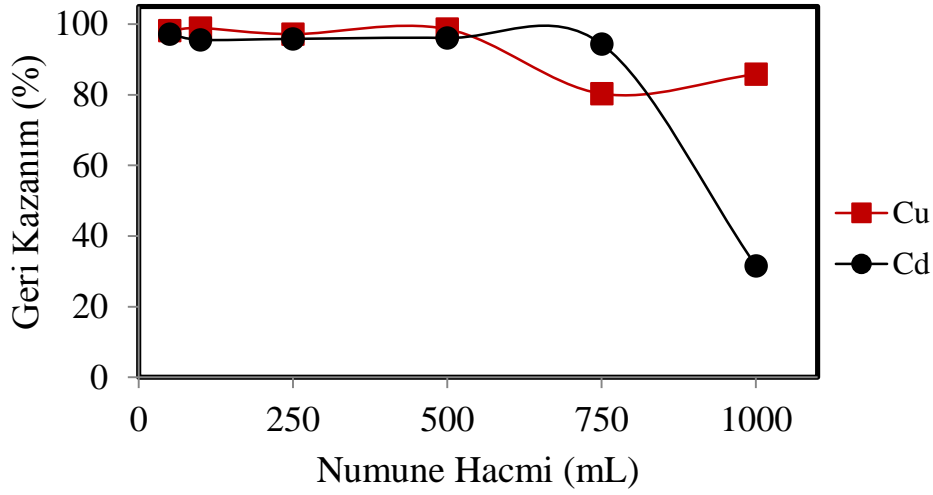
Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
50	100,01 ± 0,05	101,21 ± 0,04
100	97,03 ± 0,26	100,00 ± 0,02
250	97,21 ± 0,12	98,12 ± 0,07
500	99,14 ± 0,18	39,14 ± 0,06
750	87,42 ± 0,07	32,21 ± 0,08
1000	27,10 ± 0,23	80,34 ± 0,05



Şekil 38. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH 6,0, 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µg Cd(II))

Tablo 26. Numune hacminin geri kazanıma etkisi (L4)

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)	
	Cu(II)	Cd(II)
50	98,12 ± 0,15	97,20 ± 0,07
100	99,00 ± 0,18	96,13 ± 0,03
250	97,12 ± 0,12	96,00 ± 0,02
500	99,32 ± 0,23	96,10 ± 0,08
750	80,02 ± 0,18	95,32 ± 0,04
1000	86,14 ± 0,14	32,12 ± 0,06



Şekil 39. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH 6,0, 7,5 µg Cu(II) ve 2,5 µgCd(II))

3.1.7. Reçine Kapasitesi

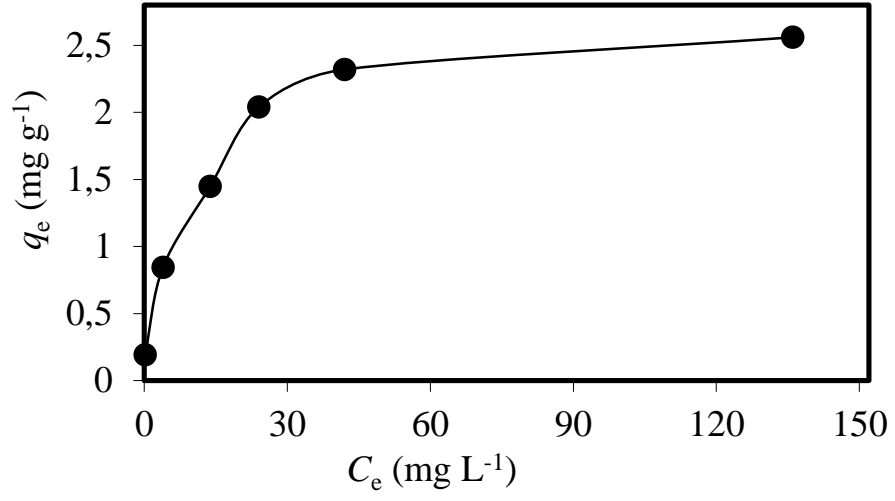
Reçine kapasitesi, 1 g reçinenin absorpladığı maksimum madde miktarıdır. L1 ile Au(III) zenginleştirilmesinde kullanılan Amberlit XAD-4 ve L2 ile Au(III) ve Pd(II), L3 ile Cu(II) ve Cd(II) ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmelerinde kullanılan Amberlite XAD-1180 reçinesinin kapasitelerini belirlemek için Langmuir izoterm modelinde yararlanılmıştır. Bunun için analit iyonlarının 5-200 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında bir seri çözeltileri hazırlanarak her bir zenginleştirme yönteminde kullanılan 0,250 g reçine ile doldurulmuş mini kolondan uygun şartlarda geçirildi. Reçinede tutulan analit iyonlarının miktarı mg g⁻¹ cinsinden hesaplandı.

L1 ile yapılan zenginleştirme yönteminde reçine kapasitesini belirlemek için Au(III) iyonunun dengede kalan miktarına (C_e (mg L^{-1})) karşı 1 g Amberlite XAD-4 reçinesinin adsorpladığı analit iyon miktarı (q_e (mg g^{-1})) grafikleri çizildi. Daha sonra Langmuir izotermi (C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği) çizilerek izoterm yardımı ile reçine kapasitesi bulundu (Şekil 40).

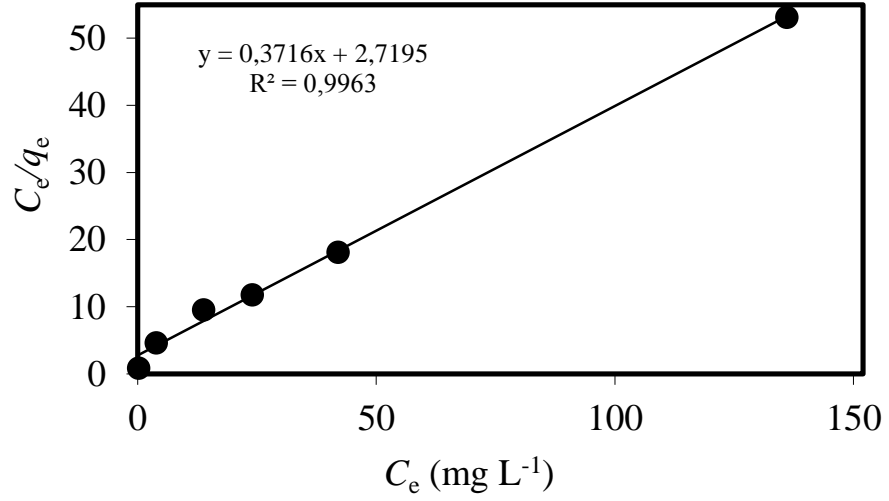
L2 ile yapılan zenginleştirme yönteminde reçine kapasitelerini belirlemek için, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının dengede kalan miktarına (C_e (mg L^{-1})) karşı 1 g Amberlite XAD-1180 reçinesinin adsorpladığı analit iyon miktarı (q_e (mg g^{-1})) grafikleri çizildi. Daha sonra Langmuir izotermi (C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği) çizilerek izoterm yardımı ile reçine kapasitesi bulundu (Şekil 41, 42).

L3 ile yapılan zenginleştirme yönteminde reçine kapasitelerini belirlemek için, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının dengede kalan miktarına (C_e (mg L^{-1})) karşı 1 g Amberlite XAD-1180 reçinesinin adsorpladığı analit iyon miktarı (q_e (mg g^{-1})) grafikleri çizildi. Daha sonra Langmuir izotermi (C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği) çizilerek izoterm yardımı ile reçine kapasitesi bulundu (Şekil 43, 44).

L4 ile yapılan zenginleştirme yönteminde reçine kapasitelerini belirlemek için, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının dengede kalan miktarına (C_e (mg L^{-1})) karşı 1 g Amberlite XAD-1180 reçinesinin adsorpladığı analit iyon miktarı (q_e (mg g^{-1})) grafikleri çizildi. Daha sonra Langmuir izotermi (C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği) çizilerek izoterm yardımı ile reçine kapasitesi bulundu (Şekil 45, 46).

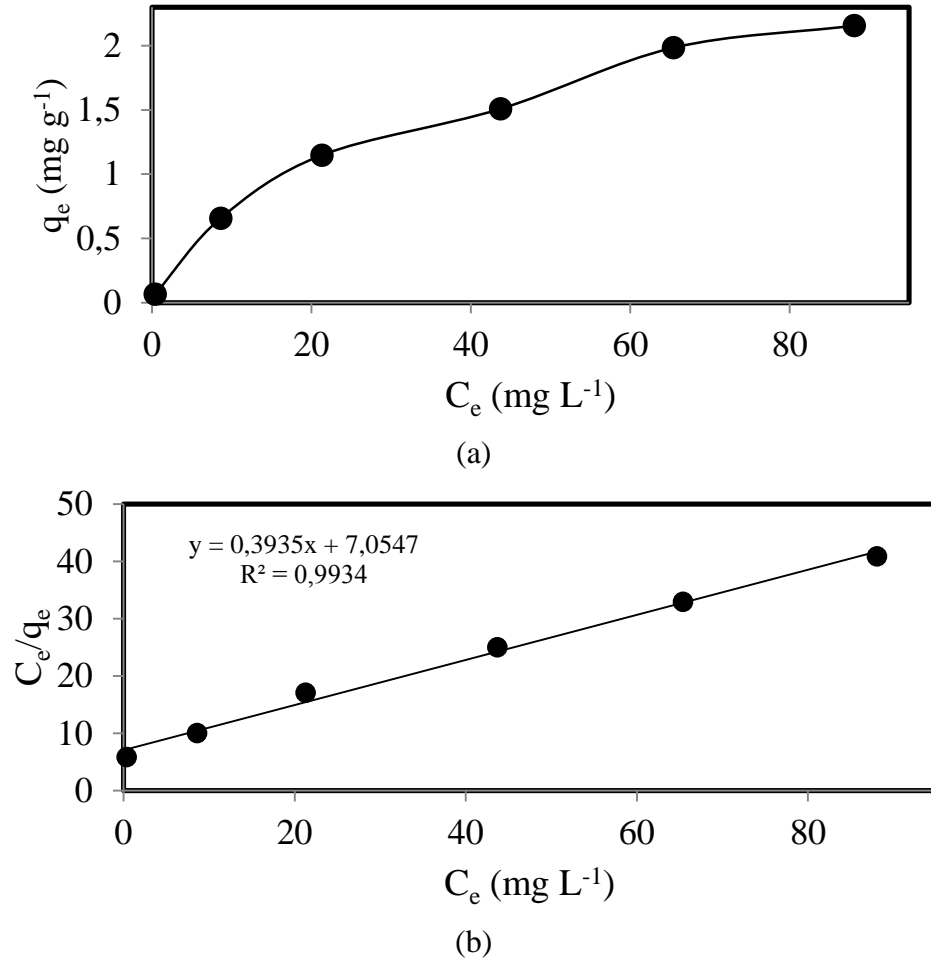


(a)

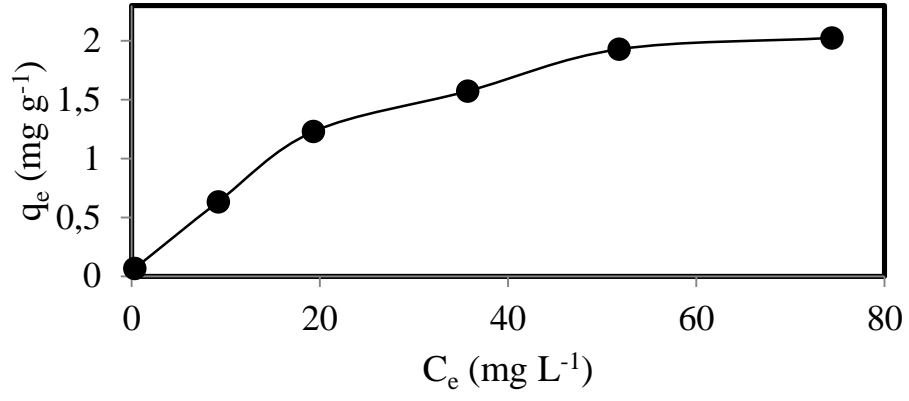


(b)

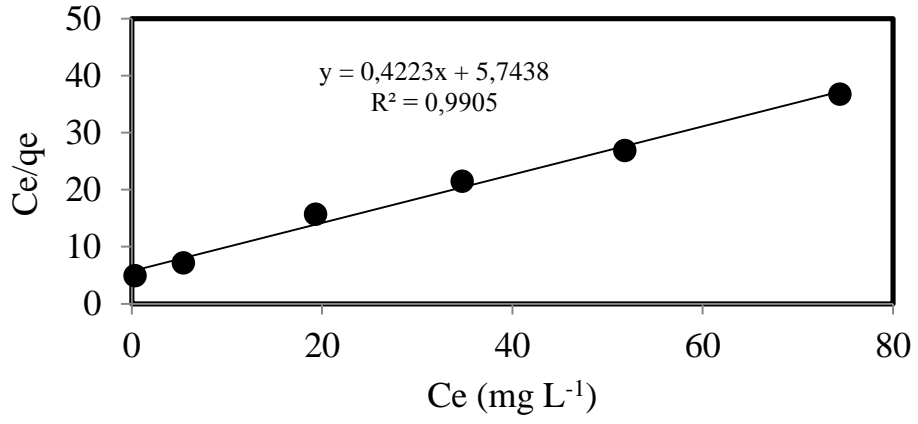
Şekil 40. Amberlite XAD-4 reçinesinin Au(III) kapasitesinin tayini için (L1), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği



Şekil 41. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Au(III) kapasitesinin tayini için (L2), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği

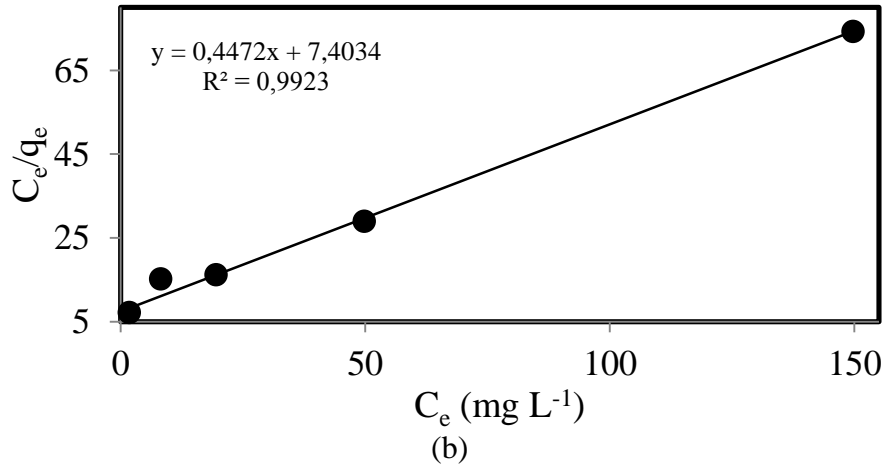
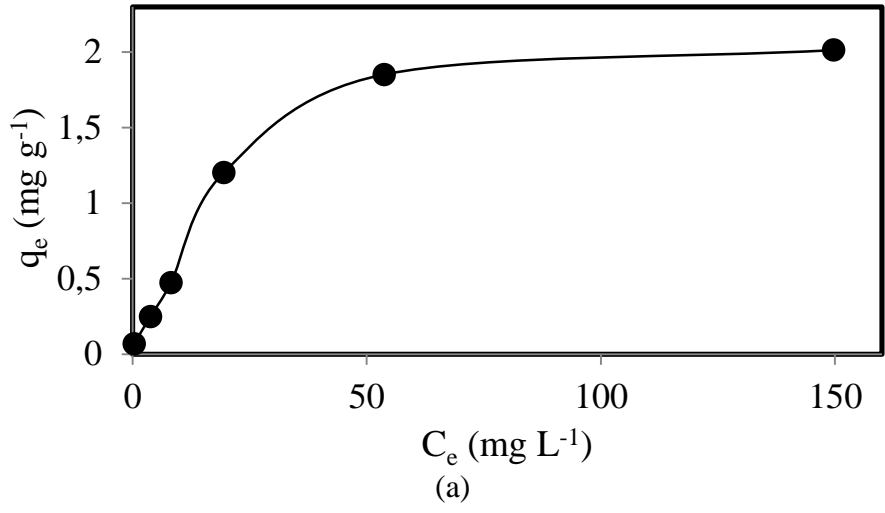


(a)

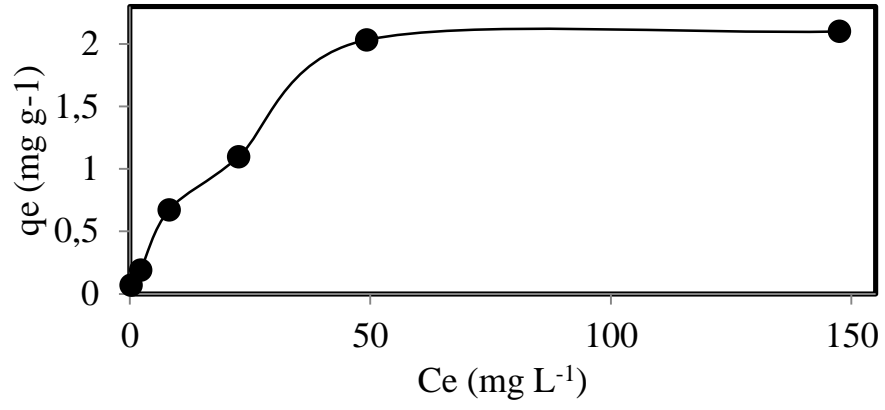


(b)

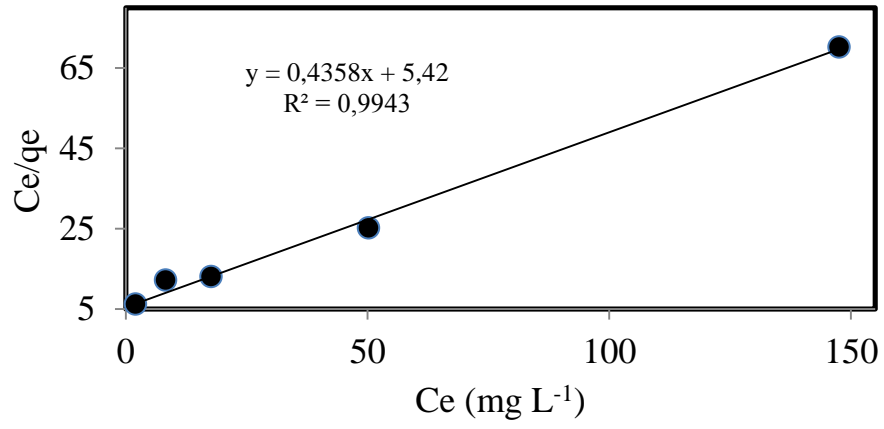
Şekil 42. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Pd(II) kapasitesinin tayini için (L2), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği



Şekil 43. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cu(II) kapasitesinin tayini için (L3), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği

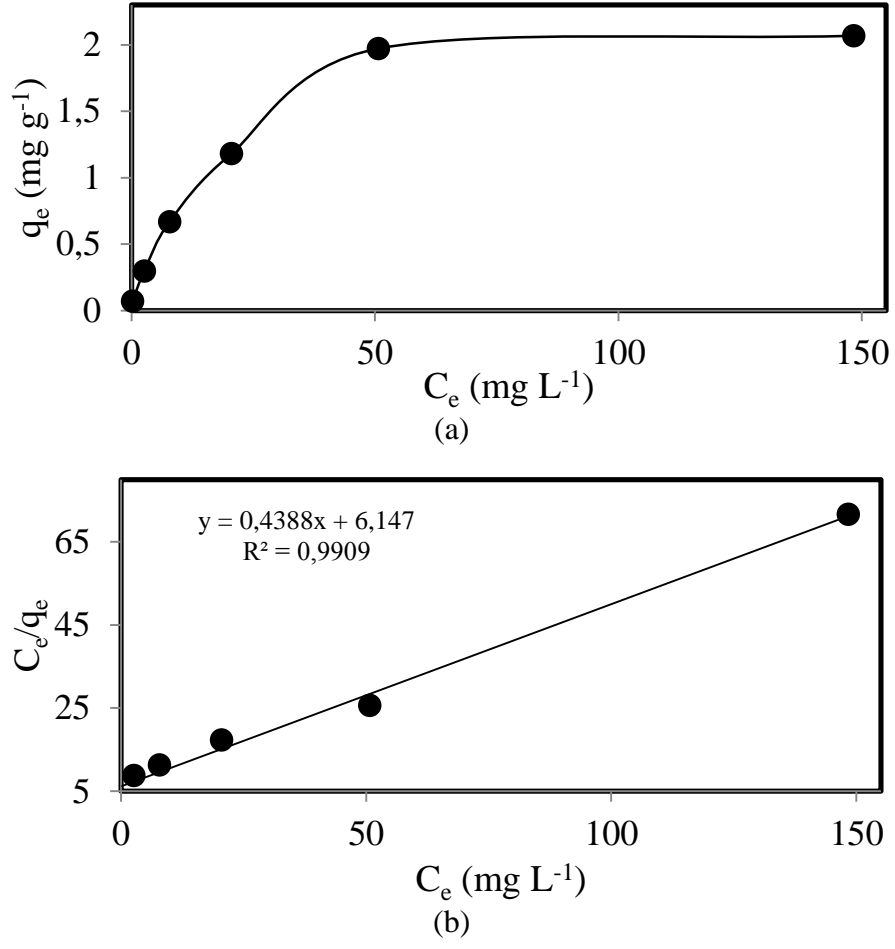


(a)

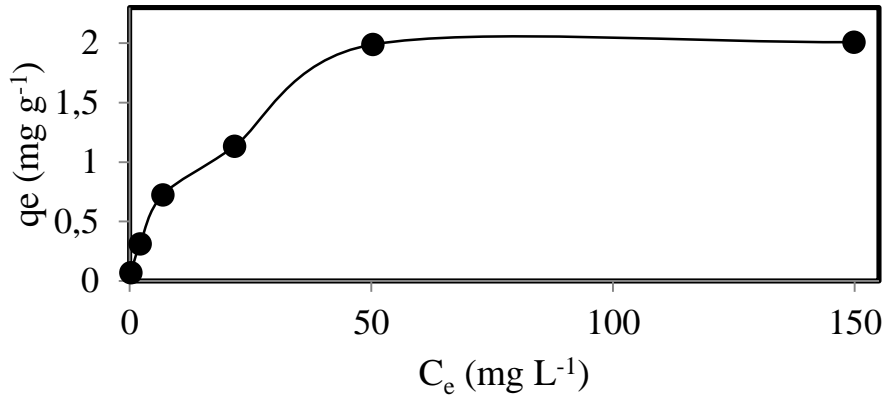


(b)

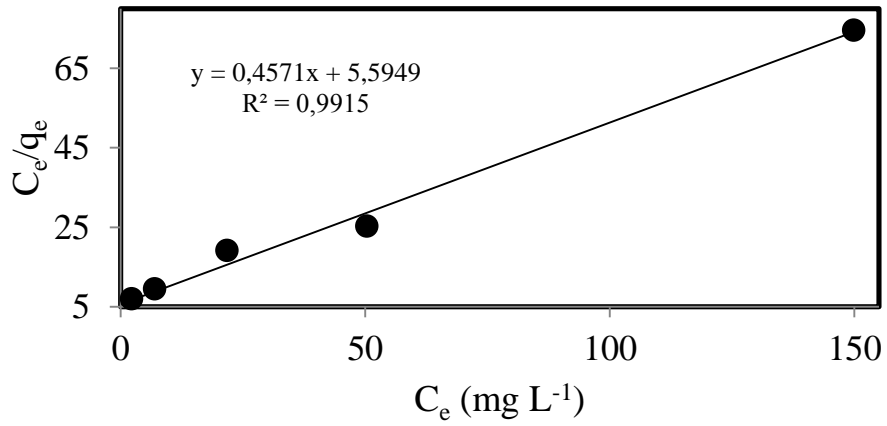
Şekil 44. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cd(II) kapasitesinin tayini için (L3), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği



Şekil 45. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cu(II) kapasitesinin tayini için (L4), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği



(a)



(b)

Şekil 46. Amberlite XAD-1180 reçinesinin Cd(II) kapasitesinin tayini için (L4), (a) C_e - q_e grafiği (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği

3.1.8. Yabancı İyon Etkisi

Gerçek numunelerdeki eser elementlerin analizinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri matris bileşenlerinden kaynaklanan girişimlerdir. Çeşitli anyon ve katyonların geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemleri ile tayinlerine nasıl etki ettikleri incelenmiştir. Bunun için farklı miktarlardaki katyon, anyon ve geçişelementleri belli miktarlarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edilerek optimum şartlarda denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 27-30'da verilmiştir.

Tablo 27. L1 ile yapılan SPE yönteminde Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (0,5 M'lık HNO₃'lü ortam, Au(III) miktarı: 4 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 1 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

İyon	Eklendiği tuzu	Kons.(mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%)
Na ⁺	NaCl	5000	102,8 ± 3,2
K ⁺	KCl	1000	100,3 ± 3,1
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	94,3 ± 1,1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	500	95,4 ± 2,3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	95,1 ± 3,4
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	91,2 ± 1,7
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	95,5 ± 4,4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	91,6 ± 1,5
I ⁻	KI	100	95,3 ± 2,5
F ⁻	NaF	100	95,8 ± 4,0
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	250	94,3 ± 0,8
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	93,1 ± 0,6
Karışım**			94,3 ± 2,7

* V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

** 7428 mg L⁻¹ Na⁺, 8389 mg L⁻¹ Cl⁻, 6461 mg L⁻¹ NO₃⁻, 265 mg L⁻¹ K⁺, 250 mg L⁻¹, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 50 mg L⁻¹ I⁻, F⁻, CH₃COO⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

Tablo 28. L2 ile yapılan SPE yönteminde Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (0,5 M'lık HNO₃'lü ortam, Au(III) miktarı: 4 µg, Pd(II) miktarı: 4 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

İyon	Eklendiği tuzu	Kons.(mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%) Au	Geri kazanım (%) Pd
Na ⁺	NaCl	10000	100,8 ± 1,4	96,1 ± 1,8
K ⁺	KCl	1000	100,5 ± 0,9	97,9 ± 2,0
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	97,9 ± 4,2	95,3 ± 1,5
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	98,6 ± 0,7	98,2 ± 1,3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	97,4 ± 0,7	91,6 ± 3,3
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	99,9 ± 5,0	92,3 ± 0,3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	100,4 ± 4,4	90,8 ± 1,4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	97,1 ± 1,4	93,02 ± 0,3
I ⁻	KI	250	91,9 ± 0,2	96,8 ± 3,4
F ⁻	NaF	250	95,5 ± 0,6	94,3 ± 2,3
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	94,1 ± 2,4	92,2 ± 0,6
Karışım**			90,4 ± 0,5	92,4 ± 0,4

* V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

**10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

Tablo 29. L3 ile yapılan SPE yönteminde Cu(III) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 6,0, Cu(III) miktarı: 7,5 µg, Cd(II) miktarı: 2,5 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 7,5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

İyon	Eklendiği tuzu	Kons.(mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%) Cu	Geri kazanım (%) Cd
Na ⁺	NaCl	10000	100,5 ± 2,0	100,4 ± 0,6
K ⁺	KCl	1000	97,3 ± 3,2	99,7 ± 0,9
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	91,2 ± 4,2	91,3 ± 0,5
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	91,1 ± 3,5	98,7 ± 2,7
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	95,1 ± 3,5	96,2 ± 2,3
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	94,5 ± 1,9	99,3 ± 0,9
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	95,2 ± 2,8	97,0 ± 0,5
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	88,8 ± 5,4	98,7 ± 0,5
I ⁻	KI	250	96,7 ± 1,2	97,2 ± 2,9
F ⁻	NaF	250	94,5 ± 4,8	98,1 ± 2,6
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	97,3 ± 4,0	97,8 ± 0,8
Karışım**			97,0 ± 2,4	96,2 ± 0,6

* V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.
** 10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

Tablo 30. L4 ile yapılan SPE yönteminde Cu(III) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımları üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 6,0, Cu(III) miktarı: 7,5 µg, Cd(II) miktarı: 2,5 µg, Numune hacmi 50 mL, Ligant miktarı: 2,5 mg, Sıyırma çözeltisi: 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl (asetonda))

İyon	Eklendiği tuzu	Kons.(mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%) Cu	Geri kazanım (%) Cd
Na ⁺	NaCl	10000	99,9 ± 1,1	98,8 ± 0,9
K ⁺	KCl	1000	96,9 ± 1,6	97,1 ± 1,0
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	90,9 ± 1,9	94,2 ± 4,3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	99,2 ± 0,8	102,3 ± 2,8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	98,7 ± 4,2	93,9 ± 2,2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	97,5 ± 0,8	93,2 ± 1,3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	94,6 ± 0,6	98,0 ± 2,8
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	95,3 ± 0,1	96,1 ± 0,8
I ⁻	KI	250	96,0 ± 2,2	98,5 ± 1,3
F ⁻	NaF	250	96,6 ± 1,1	99,8 ± 3,1
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	95,6 ± 0,5	95,3 ± 1,1
Karışım**			95,3 ± 0,3	96,8 ± 1,4

* V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.
** 10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

3.1.9. Yöntemlerin Analitik Performansları

Kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında her bir SPE yöntemi 10 kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilir sınıрынın (GS), 10 adet tanık denemeden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS) ise standart sapmanın 10 katı alınarak zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemlerin ZF, BSS, GS ve TS değerleri Tablo 31-34'de verilmiştir.

Tablo 31. Au(III) tayini için L1 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı

Parametreler	Analit iyonları	
	Au(III)	
Zenginleştirme Faktörü	50	
Bağıl Standart Sapma (%)	3,7	
Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,03	
Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,43	

Tablo 32. Au(III) ve Pd(II) tayinleri için L2 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı

Parametreler	Analit iyonları	
	Au(III)	Pd(II)
Zenginleştirme Faktörü	250	250
Bağıl Standart Sapma (%)	3,37	1,22
Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,29	0,19
Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,00	0,63

Tablo 33. Cu(II) ve Cd(II) tayinleri için L3 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı

Parametreler	Analit iyonları	
	Cu(II)	Cd(II)
Zenginleştirme Faktörü	250	125
Bağıl Standart Sapma (%)	3,90	4,49
Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,15	0,11
Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,49	0,36

Tablo 34. Cu(II) ve Cd(II) tayinleri için L4 ile gerçekleştirilen SPE yönteminin analitik performansı

Parametreler	Analit iyonları	
	Cu(II)	Cd(II)
Zenginleştirme Faktörü	250	375
Bağıl Standart Sapma (%)	6,94	3,12
Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,47	0,06
Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,55	0,20

3.1.10. Metot Validasyonu

3.1.10.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için gerçek numune matrisine ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla 50 mL numunelere farklı miktarlarda analit iyonları eklenerek geliştirilen yöntemler uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 35-38'de verilmiştir.

Tablo 35. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen(μg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Au(III)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,45 \pm 0,14	94,5	9,68 \pm 0,25	96,8
	20,0	19,23 \pm 0,46	96,2	18,95 \pm 0,57	94,8

* Tayin sınırının altında

Tablo 36. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(μg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Au(III)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,53 \pm 0,02	95,3	9,59 \pm 0,13	95,8
	20,0	19,67 \pm 0,11	98,3	18,36 \pm 0,18	96,8
Pd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,58 \pm 0,02	95,8	9,36 \pm 0,10	93,6
	20,0	19,47 \pm 0,14	97,4	18,38 \pm 0,02	96,9

* Tayin sınırının altında

Tablo 37. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(μg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,38 \pm 0,25	94,0	9,44 \pm 0,14	94,4
	20,0	19,66 \pm 0,14	98,3	19,46 \pm 0,16	97,3
Cd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	1,0	0,95 \pm 0,02	95,0	0,95 \pm 0,01	95,0
	2,0	1,86 \pm 0,02	93,0	1,90 \pm 0,05	95,0

* Tayin sınırının altında

Tablo 38. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(μg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,47 \pm 0,31	94,7	9,27 \pm 0,42	92,6
	20,0	19,26 \pm 0,18	96,3	19,25 \pm 0,25	96,2
Cd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	1,0	0,94 \pm 0,01	94,0	0,95 \pm 0,03	94,5
	2,0	1,90 \pm 0,05	95,0	1,86 \pm 0,04	93,0

* Tayin sınırının altında

3.1.10.2. Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin çeşitli gıda numunelerine (pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, biber kurusu ve tütün) ve çevresel örneklere (anot çamuru, altın cevheri, toprak) uygulanabilirliğini test etmek için analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bunun için farklı miktarlardaki analit iyonları belli miktarlardaki katı numunelere eklenerek geliştirilen yöntemler uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 39-43'de gösterilmektedir.

Tablo 39. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO₃'lü ortam, anot çamuru ve altın cevheri miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 5 mL)

Eklenen (μg)	Anot Çamuru		Altın Cevheri		Toprak	
	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
0	21,15 \pm 0,53	-	2,03 \pm 0,12	-	TSA*	-
10	30,93 \pm 0,81	97,8	11,88 \pm 0,25	98,5	9,25 \pm 0,49	92,5
20	40,38 \pm 1,24	96,2	21,08 \pm 0,74	95,3	18,68 \pm 0,60	93,4

* Tayin sınırının altında

Tablo 40. L2 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO₃'lü ortam, anot çamuru ve altın cevheri miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Anot Çamuru		Altın Cevheri		Toprak	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Au(III)	0	21,3 ± 0,76	-	2,16 ± 0,28	-	TSA*	-
	5,0	26,13 ± 1,21	96,6	6,88 ± 0,21	94,4	5,37 ± 0,12	98,4
	10,0	30,52 ± 1,48	92,2	11,58 ± 0,45	94,2	9,52 ± 0,54	90,7

* Tayin sınırının altında

Tablo 41. L2 ile Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, 0,5 M HNO₃'lü ortam, anot çamuru ve elektronik atık miktarı: 0,100 g, toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Anot Çamuru		Elektronik Atık		Toprak	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Pd(II)	0	14,25 ± 0,92	-	21,45 ± 0,35	-	TSA*	-
	5,0	18,86 ± 1,36	92,2	26,05 ± 0,67	92,0	4,57 ± 0,52	91,4
	10,0	23,92 ± 1,42	96,7	30,83 ± 0,46	93,8	9,54 ± 0,74	95,4

* Tayin sınırının altında

Tablo 42. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kuru, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

		Pirinç		Mercimek		Çay	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	2,62 ± 0,3	-	1,06 ± 0,42	-	1,25 ± 0,24	-
	10,0	11,1 ± 0,19	93,2	10,45 ± 0,30	94,0	11,04 ± 0,3	97,0
	20,0	21,1 ± 0,04	92,5	18,93 ± 0,18	94,6	20,85 ± 0,2	98,0
Cd(II)	0	0,23 ± 0,08	-	0,14 ± 0,05	-	0,17 ± 0,04	-
	1,0	1,13 ± 0,02	90,0	1,1 ± 0,03	95,5	1,08 ± 0,02	92,0
	2,0	2,11 ± 0,05	94,0	2,08 ± 0,03	97,3	2,01 ± 0,09	91,75
		Bulgur		Nohut		Buğday	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	1,18 ± 0,72	-	3,7 ± 0,3	-	1,26 ± 0,8	-
	10,0	10,46 ± 0,11	92,8	13,11 ± 0,18	94,1	10,96 ± 0,5	97,0
	20,0	20,29 ± 0,18	95,5	22,94 ± 0,12	96,2	20,56 ± 0,4	96,5
Cd(II)	0	0,13 ± 0,01	-	0,19 ± 0,03	-	0,16 ± 0,08	-
	1,0	1,08 ± 0,04	95,0	1,15 ± 0,03	95,0	1,01 ± 0,07	91,0
	2,0	2,02 ± 0,08	94,5	2,07 ± 0,02	94,0	2,08 ± 0,05	95,8
		Pul Biber		Karabiber		Nane	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	1,6 ± 0,45	-	1,6 ± 0,6	-	1,8 ± 0,2	-
	10,0	11,01 ± 0,25	94,7	10,96 ± 0,31	93,6	11,5 ± 0,2	97,0
	20,0	20,68 ± 0,08	95,4	21,03 ± 0,86	97,0	21,4 ± 0,5	98,0
Cd(II)	0	0,15 ± 0,03	-	0,27 ± 0,01	-	0,19 ± 0,06	-
	1,0	1,07 ± 0,06	91,5	1,22 ± 0,04	94,5	1,11 ± 0,04	92,0
	2,0	2,03 ± 0,06	94	2,14 ± 0,06	93,3	2,06 ± 0,05	93,5
		Patlıcan Kuru		Tütün			
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)		
Cu(II)	0	2,16 ± 0,28	-				
	10,0	11,68 ± 0,24	95,2				
	20,0	21,42 ± 0,5	96,3				
Cd(II)	0	0,21 ± 0,05	-	0,98 ± 0,08			
	1,0	1,15 ± 0,01	94,0	1,92 ± 0,03	94,0		
	2,0	2,12 ± 0,03	95,5	2,87 ± 0,05	94,5		

Tablo 43. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekleme/geri kazanma çalışmaları (N:3, pH: 6,0, pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

		Pirinç		Mercimek		Çay	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	2,38 ± 0,12	-	1,47 ± 0,35	-	1,16 ± 0,52	-
	10,0	11,98 ± 0,06	96,0	11,07 ± 0,16	96,0	11,48 ± 0,12	98,75
	20,0	22,05 ± 0,21	98,1	21,11 ± 0,12	98,2	21,03 ± 0,28	98,5
Cd(II)	0	0,21 ± 0,03		TSA*		0,16 ± 0,06	
	1,0	1,11 ± 0,02	93,0	1,15 ± 0,03	92,0	1,1 ± 0,05	93,5
	2,0	2,09 ± 0,05	94,0	2,12 ± 0,06	94,5	2,05 ± 0,04	95,0
		Bulgur		Nohut		Buğday	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	1,06 ± 0,56	-	3,18 ± 0,35	-	1,51 ± 0,21	-
	10,0	10,9 ± 0,17	98,4	12,73 ± 0,4	95,6	11,08 ± 0,24	95,7
	20,0	21,13 ± 0,01	98,4	22,1 ± 0,94	94,6	21,13 ± 0,13	98,1
Cd(II)	0	0,15 ± 0,06	-	0,18 ± 0,02	-	TSA*	
	1,0	1,07 ± 0,04	92,0	1,13 ± 0,03	95,0	1,09 ± 0,03	96,0
	2,0	2,10 ± 0,05	97,3	2,01 ± 0,03	96,3	2,07 ± 0,04	97,0
		Pul Biber		Karabiber		Nane	
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	1,14 ± 0,42	-	1,02 ± 0,26	-	1,72 ± 0,60	-
	10,0	10,91 ± 0,22	97,7	10,73 ± 0,3	99,1	11,1 ± 0,35	94,0
	20,0	20,87 ± 0,21	98,7	20,6 ± 0,41	97,7	21,15 ± 0,8	97,1
Cd(II)	0	0,16 ± 0,03	-	0,24 ± 0,07	-	0,16 ± 0,04	
	1,0	1,11 ± 0,04	95,0	1,19 ± 0,01	95,0	1,09 ± 0,04	93,0
	2,0	2,01 ± 0,05	92,5	2,19 ± 0,03	97,5	2,07 ± 0,06	95,5
		Patlıcan Kuru		Tütün			
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)		
Cu(II)	0	2,89 ± 0,83	-				
	10,0	12,4 ± 0,48	95,1				
	20,0	21,94 ± 0,9	95,3				
Cd(II)	0	0,21 ± 0,02	-	0,97 ± 0,05	-		
	1,0	1,17 ± 0,03	96,0	1,92 ± 0,04	94,5		
	2,0	2,15 ± 0,04	96,8	2,86 ± 0,06	94,5		

*Tayin sınırının altında

3.1.10.3. Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için L1 ile Au(III) iyonlarının seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde ve L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) sertifikalı referans materyali kullanılmıştır. L3 ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde ise geliştirilen yöntemler kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) ve içme suyu standardı (CRM TMDW-500 Drinking Water) sertifikalı referans materyallerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 44-47'de verilmiştir.

Tablo 44. L1 ile Au(III) iyonlarının SPE yöntemi ile seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (0,5 M HNO₃'lü ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, son hacim: 5 mL)

CRM-SA-C Sandy Soil C	
Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)
25,5 ± 0,1	23,5 ± 0,9

Tablo 45. L2 ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (0,5 M HNO₃'lü ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, son hacim: 2 mL)

CRM-SA-C Sandy Soil C		
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Au(III)	25,5 ± 0,1	24,38 ± 0,8
Pd(II)	4,0 ^a	3,7 ± 0,6

^a Sertifikalı değer değildir. Sadece bilgi amaçlı verilmiştir.

Tablo 46. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (pH: 6,0, CRM-SA-C Sandy Soil C miktarı: 0,250 g, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL son hacim: 2 mL)

CRM-SA-C Sandy Soil C			CRM TMDW-500 Drinking Water	
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu(II)	63,6 ± 4,0	62,44 ± 2,8	20,0 ± 0,2	18,5 ± 0,7
Cd(II)	109 ± 8	104,7 ± 0,3	10,0 ± 0,1	9,02 ± 0,2

Tablo 47. L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi (pH: 6,0, CRM-SA-C Sandy Soil C, miktarı: 0,250 g, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL son hacim: 2 mL)

CRM-SA-C Sandy Soil C		CRM TMDW-500 Drinking Water		
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu(II)	63,6 ± 4,0	62,19 ± 1,8	20,0 ± 0,2	19,03 ± 1,3
Cd(II)	109 ± 8	105,8 ± 0,4	10,0 ± 0,1	9,18 ± 0,6

3.1.11. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen yöntemler çeşitli çevresel katı ve su numunelerine ve gıda maddelerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 48-54'de verilmiştir.

Tablo 48. Gerçek numune matriksinde Au(III) tayini (L1) (Deniz suyu ve dere suyu: 250 mL, anot çamuru ve altın cevheri: 0,100 g, toprak: 0,750 g, son hacim: 5 mL)

Element	Su numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu	Dere suyu	Anot çamuru	Altın cevheri	Toprak
Au(III)	4,74 ± 0,12	9,64 ± 0,32	211,50 ± 5,30	20,30 ± 1,24	TSA*

*Tayin sınırının altında

Tablo 49. Gerçek numune matriksinde Au(III) (L2) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL, altın cevheri: 0,100 g, anot çamuru ve toprak: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Su numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu	Dere suyu	Anot çamuru	Altın cevheri	Toprak
Au(III)	5,76 ± 0,29	8,56 ± 0,28	213,0 ± 7,6	21,6 ± 2,8	TSA*

* Tayin sınırının altında

Tablo 50. Gerçek numune matriksinde Pd (II) tayini (L2) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL, anot çamuru ve elektronik atık: 0,100 g toprak miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Su numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu	Dere suyu	Anot çamuru	Elektronik atık	Toprak
Pd(II)	4,74 ± 0,29	TSA*	142,5 ± 7,1	214,5 ± 10,5	TSA*

* Tayin sınırının altında

Tablo 51. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L3)(Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL (Cu(II) için) 250 mL (Cd(II) için), son hacim: 2 mL)

Su Numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Element	Deniz suyu	Dere suyu
Cu(II)	$5,2 \pm 0,21$	$5,4 \pm 0,35$
Cd(II)	$4,16 \pm 0,03$	$5,04 \pm 0,05$

Tablo 52. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L3) (Pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
Element	Pirinç	Mercimek	Çay	Bulgur	Nohut	Buğday
Cu(II)	$3,5 \pm 0,16$	$1,4 \pm 0,28$	$1,7 \pm 0,14$	$1,6 \pm 0,37$	$4,9 \pm 0,63$	$1,68 \pm 0,33$
Cd(II)	$0,31 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,4$	$0,17 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,04$
Element	Pul biber	Karabiber	Nane	Patlıcan Kurusu	Tütün	
Cu(II)	$2,1 \pm 0,72$	$2,1 \pm 0,26$	$2,4 \pm 0,18$	$2,88 \pm 1,2$	-	
Cd(II)	$0,2 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,02$	

Tablo 53. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L4) (Deniz suyu ve dere suyu: 500 mL (Cu(II) için) 750 mL Cd(II) için, son hacim: 2 mL)

Su Numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Element	Deniz suyu	Dere suyu
Cu(II)	$6,2 \pm 0,65$	$5,6 \pm 0,32$
Cd(II)	$5,16 \pm 0,3$	$4,34 \pm 0,06$

Tablo 54. Gerçek numune matriksinde Cu(II) ve Cd (II) tayini (L4) (Pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusu, tütün miktarı: 0,750 g, son hacim: 2 mL)

Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
Element	Pirinç	Mercimek	Çay	Bulgur	Nohut	Buğday
Cu(II)	$3,2 \pm 0,21$	$1,96 \pm 0,15$	$1,55 \pm 0,34$	$1,41 \pm 0,23$	$4,24 \pm 0,11$	$2,01 \pm 0,13$
Cd(II)	$0,28 \pm 0,2$	TSA*	$0,21 \pm 0,04$	$0,2 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,08$	TSA*
Element	Pul biber	Karabiber	Nane	Patlıcan Kurusu	Tütün	
Cu(II)	$1,5 \pm 0,56$	$1,36 \pm 0,06$	$2,29 \pm 0,13$	$3,85 \pm 0,18$	-	
Cd(II)	$0,21 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,06$	

*Tayin sınırının altında

4. TARTIŞMA

Eser elementlerin tayininde birçok enstrümantal yöntem kullanılmaktadır. FAAS eser element tayininde kullanılan pratik, ucuz, doğru ve kesinliği iyi olan bir yöntemdir. Çeşitli çevresel örneklerdeki eser elementlerin analizi için yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, eser element derişiminin doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük olması ve girişim yapan matriks bileşenlerinin olması nedeniyle tayinler güçleşmektedir.

Bu tez kapsamında düşük derişimdeki eser elementlerin tayinini kolaylaştırmak ve matriks etkisini ortadan kaldırmak amacıyla dört farklı katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirme yapılmıştır. Geliştirilen SPE yöntemleri ile çeşitli çevresel su ve katı numunelerde ve gıda numunelerinde bazı metallerin zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında sentezlenmiş ligantlar kullanılarak katı faz ekstraksiyonuna dayalı zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda; 2-piridin-5-(4-tolil)-1,3,4-oksadiazol ligandının $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 'lü ortamda Au(III) için seçici olduğu görülmüştür. Bunun yanında; N-(4-metilfenil)-2-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il]tiyo]asetil} hidrazinkarbotiyoamit ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının; etil [3-(siyanometil)-5-(4-metilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4il]karbamat ve 4-(4-metilfenil)-5-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il]tiyo]metil}-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemine dayalı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

Geliştirilen yöntemlerde, çalışılan ligantlar ile eser elementler arasında kompleks olup olmadığı incelendikten sonra pH, ligant miktarı, sıyırma çözeltisi türü ve hacmi, numune hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi çeşitli deneysel parametreler incelenmiştir.

L1, L2, L3 ve L4'ün maksimum dalga boylarını tespit etmek için ligant çözeltilerinin ve ligant-metal çözeltilerinin 200-800 nm aralığında UV spektrumları alınmıştır. L1 ligandının maksimum dalga boyu 255; L1-Au(III) karışımının maksimum dalga boyu 394 nm olarak belirlenmiştir. L2 ligandının maksimum dalga boyu 253 nm, L2-Au(III) karışımının 392 nm ve L2-Pd(II) karışımının 394 nm olarak belirlenmiştir. L3 ligandının maksimum dalga boyu 303 nm; L3-Cu(II) karışımının 387 nm ve L3-Cd(II) karışımının 395 nm olarak belirlenmiştir. L4 ligandının maksimum dalga boyu 266 nm; L4-Cu(II) karışımının 398 nm ve L4-Cd(II) kompleksininki 396 nm olarak belirlenmiştir. Ligant

çözeltileri ile ligant-metal karışımlarının maksimum dalga boylarının farklı olması ligantların metallerle kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

Her bir yöntem için pH'ın geri kazanım üzerine etkisi 2-10 arasında incelenmiştir. L1 ile Au(III)'ün ve L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları pH arttıkça geri kazanımın düştüğü görülmüştür (Şekil 22, 23). Bu sonuç pH arttıkça oluşan komplekslerin bozunmuş olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle L1 ve L2 ligantları ile yapılan zenginleştirme çalışmasında asidik ortamdaki geri kazanımlar $0,1-3 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında incelenmiştir (Şekil 24, 25). Elde edilen sonuçlardan $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ve derişik konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görülmüştür. L1-Au(III) ve L2-Au(III) ve L2-Pd(II) kompleksleri derişik asidik ortamlarda kararlılık göstermiştir. Ancak yüksek HNO_3 ortamında kullanılan reçinelerin yapısı bozulabileceğinden derişik asidik ortamda çalışılmaktan kaçınılmıştır. L3 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımları için optimum pH 6,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 26, 27).

Geri kazanım üzerine ligant miktarının etkisini belirlemek amacı ile L1 miktarı 0-4,0 mg (0-2,0 mL % 0,2(a/v)) aralığında (Şekil 28) , L2, L3 ve L4 miktarları ise 0-15 mg (0-3,0 mL, % 0,5 (a/v)) aralığında incelenmiştir (Şekil 29, 30, 31). L1 ile Au(III) geri kazanımının ortama hiç ligant ilave etmeden % 85'in, L2 ile Au(III) ve Pd(II) geri kazanımlarının % 10'un, L3 ile Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımlarının % 5'in ve L4 ile Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımlarının % 20'nin altında olduğu görülmüştür. Au(III) geri kazanımının 1 mg L1'den sonra kantitatif olduğu ve 2 mg'dan sonra sabit kaldığı, Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının 5 mg L2 miktarına kadar arttığı ve bundan sonra sabit kaldığı, Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımlarının 7,5 mg L3 miktarına kadar arttığı ve sabit kaldığı ve Cu(II) ve Cd(II) geri kazanımlarının 2,5 mg L4'den sonra kantitatif olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar analit iyonlarının kantitatif geri kazanımları için kullanılan ligantların gerekli olduğunu göstermiştir. Sonraki bütün çalışmalar için optimum L1 miktarı 1 mg (0,5 mL % 0,2 (a/v), L2 miktarı 5 mg (1 mL % 0,5 (a/v), L3 miktarı 7,5 mg (1,5 ml % 0,5 (a/v) ve L4 miktarı 2,5 mg (0,5 ml % 0,5 (a/v) olarak belirlenmiştir.

Amberlite XAD-4 dolgulu kolondan Au(III) iyonlarının kantitatif olarak ayrılması için çeşitli sıyırma çözeltileri kullanılmıştır (Tablo 15). $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (asetonda) kullanılarak en yüksek geri kazanım elde edilmiştir. Amberlite XAD-1180 dolgulu kolonda Au(III) ve Pd(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (asetonda) sıyırma çözeltisi kullanıldığında kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir (Tablo 16). L3 ve L4 ile

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı zenginleştirilmesinde kullanılan HCl ve HNO₃ sıyırma çözeltileri ile kantitatif geri kazanım elde edilmiştir (Tablo 17, 18). Ancak metanol toksik olduğu için metanollü çözeltiler sıyırma çözeltisi olarak seçilmemiştir. Bu yöntemlerde her iki metal için daha iyi geri kazanım sağlayan 1 mol L⁻¹ HCl sıyırma çözeltisi olarak tercih edilmiştir.

Sıyırma çözeltisi hacminin optimizasyonu için 2,5-10 mL arasında 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanılarak geri kazanımlar incelenmiştir. L1 ve L2 ligantları ile yapılan SPE çalışmalarında 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl kullanıldığında kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. L3 ile yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonları için 7,5 mL ve Cd(II) iyonları için 5,0 mL 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanıldığında bu iyonlar için kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. L4 ile yapılan çalışmada ise Cu(II) iyonları 5,0 mL ve Cd(II) iyonları 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl çözeltileri kullanıldığında bu iyonlar için kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Her iki yöntem için Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı zenginleştirilmelerinde 7,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi sıyırma çözeltisi olarak seçilmiştir.

Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek, çok düşük konsantrasyonlarda bulunabilecek eser elementleri tayin edebilmek açısından numune hacmi optimizasyonu önemlidir. Düşük gözlenebilir sınırlarına inmek için yüksek zenginleştirme faktörü gerekmektedir. Bu amaçla her bir yöntem için belirli analit iyonu içeren model çözeltiler kullanılarak 50-1000 mL arasında numune hacimlerinde analit iyonların geri kazanımları incelenmiştir. Bütün yöntemlerde numune hacmi arttıkça geri kazanımlar düştüğü görülmüştür. L1 ile Au(III)'ün geri kazanımı 250 mL (Şekil 36), L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin geri kazanımları 500 mL (Şekil 37), L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı 500 mL ve Cd(II)'nin geri kazanımı 250 mL (Şekil 38) ve L4 ile Cu(II)'nin geri kazanımı 500 ve Cd(II)'nin geri kazanımı 750 mL (Şekil 39) numune hacminde kantitatif olduğu görülmüştür. Her bir analit için zenginleştirme faktörleri, optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanarak Tablo 12, 13, 14 ve 15'de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemlerde kullanılan reçinelerin kapasitelerini belirlemek için Langmuir İzoterm Modeli'nden yararlanılmıştır. L1 ile Au(III)'ün zenginleştirilmesinde kullanılan Amberlite XAD-4 reçinesinin kapasitesi 2,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. L2 ile Au(III) ve Pd(II)'nin zenginleştirilmelerinde kullanılan Amberlite AXD-1180 reçinesinin kapasiteleri bu iyonlar için sırasıyla 2,54 mg/g ve 2,37 mg/g olarak hesaplanmıştır. L3 ile yapılan zenginleştirme çalışmasında kullanılan Amberlite AXD-1180 reçinesinin kapasitesi Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 2,24 mg/g ve 2,29 mg/g olarak

hesaplanmıştır. L4 ile yapılan çalışmada kullanılan Amberlite AXD-1180 reçinesinin kapasitesi Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 2,28 mg/g ve 2,19 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çevresel numunelerde analit iyonların yanında bulunabilecek yabancı iyonlar bulunmaktadır. Sulu çözeltilerde çeşitli yabancı analit iyonların geri kazanımına etkileri incelenmiştir (Tablo 27-30). Elde edilen sonuçlardan incelenen yabancı iyonların analit iyonların geri kazanımlarına önemli bozucu etkilerinin olmadığı görülmüştür. Sonuçlardan geliştirilen yöntemlerin çevresel katı numunelere, su numunelerine ve gıda numunelerine uygulanabileceği görülmüştür.

Geliştirilen yöntemlerin analitik performanslarının belirlenmesi için bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) belirlenmiştir (Tablo 31-34). Elde edilen sonuçlardan, Au(III) iyonlarının tayini için L2 ligandı geliştirilen SPE yönteminde L1 ligandı ile geliştirilen SPE yönteminden daha yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Ayrıca L2 ile daha düşük GS değeri elde edildiği için bu ligantla geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile daha düşük derişimlerdeki Au(III) iyonlarının tayini gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Cu(II) tayini için L3 ligandı ile gerçekleştirilen SPE yöntemi ile L4 ile gerçekleştirilen yöntemden daha düşük GS elde edilmiştir. Benzer şekilde Cd(II) iyonlarının tayini için L4 ile gerçekleştirilen zenginleştirme yönteminde daha yüksek zenginleştirme faktörü ve daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemler daha önce yapılan benzer çalışmalarla bazı analitik parametreler yönünden karşılaştırıldığında diğer yöntemlere göre daha üstün oldukları gözlemlenmiştir. Tüzen ve arkadaşlarının [88] Dowex M 4195 reçinesi kullanarak gerçekleştirdikleri zenginleştirme yönteminde zenginleştirme faktörü 31, gözlenebilme sınırı $1,61 \mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS % 5 olarak belirlenmiştir. Şentürk ve arkadaşlarının [89] Amberlite XAD-2000 reçinesi kullanarak yaptıkları çalışmada gözlenebilme sınırı $16,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 200 olarak belirlenmiştir. Amin ve arkadaşlarının [90] yaptıkları zenginleştirme çalışmasında, zenginleştirme faktörü 100 ve BSS % 1,28 olarak belirlenmiştir. Elçi ve arkadaşlarının [91] yaptıkları zenginleştirme çalışmasında ise gözlenebilme sınırı $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS 3,2 olarak belirlenmiştir. Au(III) iyonlarını zenginleştirilmesi için L1 ve L2 ligantları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda literatür çalışmalarını göre daha yüksek zenginleştirme faktörleri ve daha düşük gözlenebilme sınırı ve BSS elde edilmesi yönünden bu yöntemlerin diğer yöntemlere göre daha üstün olduğu söylenebilir.

Ghaedi ve arkadaşlarının [77] 4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin yüklü aktif karbon ile Cu(II) zenginleştirilmesi için gerçekleştirdikleri çalışmada optimum pH'ı 6,0 olarak belirlenen yöntemin gözlenebilme sınırı $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bulut ve arkadaşlarının [43] Amberlit XAD-2000 reçinesi kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının pH 8,0'da eş zamanlı zenginleştirilmelerini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemin gözlenebilme sınırı Cu(II) için $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. L3 ve L4 ile yapılan Cu(II) zenginleştirme yöntemi daha düşük pH'da gerçekleştirilmiş ve daha yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Mendil ve arkadaşlarının [82] gerçekleştirdiği katı faz ekstraksiyon yönteminde CU(II) için zenginleştirme faktörü 50 ve gözlenebilme sınırı ise $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Guo ve arkadaşlarının [83] modifiye edilmiş Amberlit XAD-2 ile gerçekleştirdikleri çalışmada Cu(II) iyonlarının ICP-AES ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde gözlenebilme sınırı $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ ve ve BSS %10'nun altında olarak belirlenmiştir. L3 ile yapılan katı faz ekstraksiyon yöntemi bu parametreler yönünden literatürdeki birçok çalışmadan daha üstün bir yöntem olduğu söylenebilir.

Tüzen ve arkadaşlarının [85] gerçekleştirdiği katı faz ekstraksiyon yönteminde Cd(II) iyonları pH 9,0'da zenginleştirilerek FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 200 olarak belirlenmiştir. Çiftçi ve arkadaşlarının [86] Cd(II) zenginleştirilmesi için geliştirdikleri yöntemde gözlenebilme sınırı $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 160 olarak bulunmuştur. Bu yöntem çeşitli su örneklerinde kadmiyumun ayrılması ve zenginleştirilmesine uygulanmıştır. L3 ve L4 ile Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemlerin tartışılan analitiksel parametreler yönünden literatürdeki çalışmalardan daha üstün olduğu görülmüştür. Bunların yanında L3 ve L4 ile geliştirilen yöntemler çok sayıda su ve gıda numunesine başarılı bir şekilde uygulanabilmişken literatürdeki çalışmalar sınırlı sayıdaki gerçek örneğe uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için ilk olarak su ve katı numune matrikslerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek analit iyonların geri kazanımları belirlenmiştir (Tablo 35-43). Sonuçlardan eklenen ve geri kazanılan analit iyonları arasında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Yöntemlerin doğruluğu ayrıca sertifikalı referans materyallere uygulanarak analit iyonların geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında da iyi bir uyumun olduğu görülmüştür (Tablo 44-47).

Bölgemizde çalıştırılan maden yataklarından sulara, toprağa ve gıdalara kadmiyum, bakır ve altın gibi metaller bulaşmış olabileceği için bu metallerin çevresel örneklerde tayinleri tayinleri yapılmıştır. Bütün optimizasyon parametreleri ve analitik performans testlerinden sonra yöntemler katı numune olarak toprak, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, tütün, pirinç, mercimek, çay, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiber, nane, patlıcan kurusuna, çevresel su numuneleri olarak da dere suyu ve deniz suyuna uygulanmıştır (Tablo 48-54).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemini esas alan basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu yöntemler geliştirilmiştir. Bölgemizde çalıştırılan madenlerden sulara, toprağa ve gıda maddelerine eser elementlerin bulaşması söz konusudur. Bu metallerin çalışılan ortamlarda derişimleri FAAS yöntemi ile doğrudan tayin edilemediğinden zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla platin grubu metallere Pd(II)'nin, çevresel örneklerde yaygın olarak bulunan bakır ve kadmiyumun ve değerli bir metal olan Au(III)'ün seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarlarında sentezlenerek çeşitli dergilerde yayımlanmış olan ligantlar eser element zenginleştirilmesinde kullanılarak bu maddelerin farklı alanlarda kullanılmasına olanak sağlanmıştır.

Geliştirilen yöntemler basit ve hızlı olmanın yanında az reaktif kullanıldığı için çevreye zarar vermemektedir. Yöntemlerde yüksek zenginleştirme faktörü elde edildiği için çok düşük seviyelerde bulunan eser elementlerin tayinleri gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntemler numune matrislerinde bulunabilecek birçok anyon, kationdan ve geçiş elementinin varlığından etkilenmediklerinden yöntemler çevresel numunelere uygulanabilmektedir.

Gerçek numune matrisine ekleme/geri kazanma yöntemi ve sertifikalı referans maddelerin analizleri ile doğrulukları belirlenen yöntemler deniz suyu, dere suyu, toprak, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, tütün, çay, pirinç, mercimek, bulgur, nohut, buğday, pul biber, karabiberi, nane ve patlıcan kurusu gibi çevresel numunelerdeki eser elementlerin tayinlerinde kullanılabileceği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

1. Bütün, M., Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda at kestanesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
2. Yılmaz,V., Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
3. Tokaloğlu, Ş., Sultanağzı Su ve Sediment Örnekleri Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
4. Çandır, S., Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
5. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
6. Mincezweski, J., Chwastowska, J ve Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
7. Raju C.S.K., Subramanian M.S., Sequential Separation of Lanthanides, Thorium and Uranium Using Novel Solid Phase Extraction Method from High Acidic Nukleer Wastes, Journal of Hazardous Materials, 145 (2007) 1-2.
8. Sungur Çay, R., Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
9. Anılan, B., Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
10. Tuzen M. ve Soylak, M., Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 724-729.
11. Soylak, M. ve Tuzen, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for the flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 656-661.
12. El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. ve Bahaffi, S.O., Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination, Talanta, 72 (2007) 1494-1499.

13. Provazi, K., Campos, B.A., Espinosa, D.C.R. ve Tenório J.A.S., Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques, Waste Management, 31 (2011) 59–64.
14. Morizono, H., Oshima, T. ve Baba, Y., Liquid-liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, Separation and Purification Technology, 80 (2011) 390-395.
15. Wu, Y., Jiang, Z., Hu, B. ve Duan J., Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier, Talanta, 63 (2004) 585–592.
16. Svobodova-Tesarova, E., Baldrianova, L., Stoces, M., Svancara, I., Vytras, K., Hocevar, S.B. ve Ogorevc, B., Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals, Electrochimica Acta, 56 (2011) 6673-6677.
17. Kong, X., Jia, Q. ve Zhou W., Coupling on-line preconcentration by ion-exchange with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of cobalt and nickel, Microchemical Journal, 87 (2007) 132–138.
18. Citak, D. ve Tuzen, M., A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry, Food and Chemical Toxicology, 48 (2010) 1399–1404.
19. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknamb, K., Niknama, E., Najibi, A. ve Soyak, M., Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples, Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 1022–1027.
20. Talio, M.C., Luconi, M.O., Masi A.N. ve Fernández, L.P., Determination of cadmium at ultra-trace levels by CPE–molecular fluorescence combined methodology, Journal of Hazardous Materials, 170 (2009) 272–277.
21. Zhang, L., Li, Z., Hu, Z. ve Chang, X., Solid phase extraction of gold(III) on attapulgite modified with tricarbohydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES, Spectrochimica Acta Part A, 79 (2011) 1234-1239.
22. Gao, R., Hu, Z., Chang, X., He, Q., Zhang, L., Tu, Z. ve Shi, J., Chemically modified activated carbon with 1-acylthiosemicarbazide for selective solid-phase extraction and preconcentration of trace Cu(II), Hg(II) and Pb(II) from water samples, Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 324-329.
23. Faraji, M., Yamini, Y. ve Shariati, S., Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 1383-1386.

24. Melo, L. F.C., Collins, C. H. ve Jardim, I. C.S.F., New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes, Journal of Chromatography A, 1032 (2004) 51–58.
25. Fontanals, N., Marce', R.M. ve Borrull, F., New hydrophilic materials for solid-phase extraction, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 394-406.
26. Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. Analitik Kimya Temelleri, Çeviri Ed: Kılıç, E. Ve Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
27. Divrikli, Ü., Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2001.
28. Leyden, D.E. ve Wegscheider, W., Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, Analytical Chemistry, 53 (1981) 1059-1065.
29. Radhika, S., Kumar, B.N., Kantam, M. ve Reddy, B.R., Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, Separation and Purification Technology, 75 (2010) 295–302.
30. Saçmacı Ş., Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yeni şelat yapıcılar kullanılarak çeşitli örneklerdeki bazı ağır metallerin tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
31. El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. ve Bahaffi, S.O., Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent amidoride mono hydrochloride and AAS determination, Talanta, 72 (2007) 1494–1499.
32. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No: 138, 2. Baskı, Ankara, 1978.
33. Bezerra, M.A., Arruda, M.A.Z. ve Ferreira, S.L.C., Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, Applied Spectroscopy Reviews, 40 (2005) 269–299.
34. Baig, J.A., Tasneem, G.K., Abdul, Q.S., Mohammad, B.A., Hassan, I.A., Ghulam, A.K. ve Sumaira, K., Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique, Analytica Chimica Acta, 651 (2009) 57–63.
35. Aksu, Ç., Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Eser Metallerin FAAS ile Tayininde Önderiştirme İşlemlerinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2005.
36. Liska, I., Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview, The Journal of Chromatography A, 885 (2000) 3-16.

37. M., Bhaskar, P., Aruna, R.J.G., Jeevan ve G., Radhakrishnan, β -cyclodextrin-polyurethane polymer as solid phase extraction material for the analysis of carcinogenic aromatic amines, Analytica Chimica Acta, 509 (2004) 39-45.
38. Thurman, E.M. ve Mills, M.S., Solid Phase Extraction Principle and Practice, John Wiley and Sons, Inc. 1998.
39. Camel, V., Solid Phase Extraction of Trace Elements, Spectrochimica Acta B, 58 (2003) 1177-1233.
40. Y. Özden, Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2011.
41. Bulut, V.N., Duran, C., Tüfekçi, M., Elçi, L. ve Soylak, M., Speciation of Cr(III) and Cr(IV) after column solid phase extraction on Amberlite XAD-2010, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 112-117.
42. Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elçi, L. Senturk, H.B. ve Tüfekçi, M., Solid Phase Extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic adsorption spectrometry (FAAS), Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 347-355.
43. Bulut, V.N, Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Elçi, L. ve Tüfekçi, M., A multi-element solid-phase extraction method for trace element determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 155-163.
44. Mladenova, E., Dakova, I. Karadjova, I. ve Karadjov, M., Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples, Microchemical Journal, 101 (2012) 59–64.
45. Rao, P.T., Praveen R.S. ve Daniel S., Styrene-Divinyl Benzene Copolymers: Synthesis, Characterization, and Their Role in Inorganic Trace Analysis, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 34 (2004) 177-193.
46. Tunçeli, A. ve Turker, A. R., Determination of Gold in Geological Samples and Anode Slimes by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration With Amberlite XAD-16 Resin, Analyst, 122 (1997) 239–242.
47. Tokaloğlu, Ş., Sultan Sazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
48. Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2001.
49. Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A. ve Gesser, H.D., Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, Talanta, 37 (1990) 491.

50. Wang, J. ve Chen, C., Biosorbent for heavy metals removal and their future. Biotechnology Advances, 27 (2009) 195-226.
51. Baytak, S. ve Türker, A.R., Flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in alloys after preconcentration onto Amberlite XAD-4 loaded with *Saccharomyces carlsbergensis*, Turkish Journal of Chemistry, 28 (2004) 243-253.
52. Şahan, S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
53. Özdemir, N., Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1999.
54. Saxena, R. ve Singh, A.K., Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications, Analytica Chimica Acta, 340 (1997) 285-290.
55. Kumar, M., Rathore, D.P.S.ve Singh, A.K., Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II), Talanta 51 (2000) 1187–1196.
56. Livkebaççı, A., N-benzoil-n-fenilhidroksilamin Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu(II) ve Fe(III) İyonlarının FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
57. Çetin, V., Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
58. Atkins, P.W.,Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
59. Bakırcıoğlu, Y., Bazı Eser Elementlerin Deta (Dietilentriamin) Polimeri Üzerine Zenginleştirilerek Alevli Adsorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2000.
60. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1993.
61. Qada, E.N.E, Allen, S.J. ve Walker, G.M., Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 103–110.
62. Gündoğdu, A., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.

63. Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
64. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acviro, A. ve Vermeulen, T., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212-223.
65. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surface of glass, Mica, and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
66. Liska, I., Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. The Journal of Chromatography A, 885 (2000) 3-16.
67. Karatepe, A., Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
68. Serencem, H., Pd(II)'nin Triazol Kompleksleri Halinde Amberlite XAD-2010 Reçinesi Üzerine Seçimli Zenginleştirilmesi ve Çevresel Örneklerde Tayini, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
69. Tuzen, M., Soylak, M., Citak, D., Ferreira, H.S., Korn, M.G.A. ve Bezerrad, M.A., A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 1041-1045.
70. Yıldız, O., Citak, D., Tuzen, M. ve Soylak, M., Determination of copper, lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiosemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin, Food and Chemical Toxicology, 49 (2011) 458-463.
71. Bagheri, M., Mashhadizadeh, M.H. ve Razee, S., Solid phase extraction of gold by sorption on octadecyl silicamembrane disks modified with pentathia-15-crown-5 and determination by AAS, Talanta, 60 (2003) 839-844.
72. Junk, G.A., Avery, M.J. ve Richard, J.J. Interferences in solid-phase extraction using C-18 bonded porous silica cartridges, Analytical Chemistry, 60 (1988) 1347.
73. Thurman, E.M. ve Snavey, K., Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry, Trends Analytical Chemistry, 19 (2000) 18-26.
74. King, J.N. ve Fritz, J.S., Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxy-ethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin, Analytical Chemistry, 57 (1985) 1016.
75. Hennion, J.C., Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 856 (1999) 3-54.

76. Bittner, M. ve Broekaert, J.A.C., Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection, Analytica Chimica Acta, 364 (1998) 31.
77. Hu, Q., Yang, G., Yin, J. ve Yao, Y., Determination of trace lead, cadmium and mercury by on-line column enrichment followed by RP-HPLC as metal-tetra-(4-bromo-phenyl)-porphyrin chelates, Talanta, 57 (2002) 751.
78. Fang, Z., Ruzicka, J. ve Hansen, E.H., An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 164 (1984) 23.
79. Ghaedi, M., Ahmadi, F. ve Shokrollahi, A., Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 272–278.
80. Tokalioğlu, S. ve Gürbüz, F., Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction, Food Chemistry, 123 (2010) 183–187.
81. Bagheri, A., Behbahani, M., Amini, M.M., Sadeghi, O., Taghizade, M. Baghayi, L. ve Salarian, M., Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazide modified nanoporous silica, Talanta, 89 (2012) 455–461.
82. Mendil, D., Kiris, T., Tuzen, M. ve Soylak, M., Separation-preconcentration of Cu, Cd, Pb and Ni in various water and food samples on Sepabeads SP-207, International Journal of Food Science and Technology, 48 (2013) 1201–1207.
83. Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S. ve Liu, J., Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Talanta, 62 (2004) 209–215.
84. İmyim, A., Daorattanachai, P. ve Unob, F., Determination of Cadmium, Nickel, Lead and Zinc in Fish Tissue by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption After Extraction with Pyrrolidine Dithiocarbamate and Activated Carbon, Analytical Letters, 46 (2013) 2101–2110.
85. Tuzen, M., Parlar, K. ve Soylak, M., Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction, Journal of Hazardous Materials, 121 (2005) 79–87.
86. Ciftci, H., Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium environmental samples, Desalination, 263 (2010) 18–22.
87. Mendil, D., Determination of Cd (II), Cu (II), and Pb (II) in Some Foods by FAAS after Preconcentration on Modified Silica Gels with Thiourea, Journal of Food Science, 77 (2012) 81-86.

88. Tuzen, M., Saygi, K.O. ve Soylak, M., Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 156 (2008) 591–595.
89. Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 317–323.
90. Amin, A.S., Utility of solid phase extraction for spectrophotometric determination of gold in water, jewel and ore samples, Spectrochimica Acta Part A, 77 (2010) 1054–1058.
91. Elci, L., Sahan, D., Basaran, A. ve Soylak, M., Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Environmental Monitoring and Assessment, 132 (2007) 331–338.
92. Bagheri, M., Mashhadizadeh, M.H. ve Razei, S., Solid phase extraction of gold by sorption on octadecyl silica membrane disks modified with pentathia-15-crown-5 and determination by AAS, Talanta, 60 (2003) 839-844.
93. Li, D., Chang, X., Hu, Z., Wang, Q., Tu, Z. ve Li, R., Selective solid-phase extraction of trace Au(III), Pd(II) and Pt(IV) using activated carbon modified with 2,6-diaminopyridine, Microchimica Acta, 174 (2011) 131–136.
94. Bozkurt, S.S. ve Melek, M., Solid phase extraction of gold(III) on silica gel modified with benzoylthiourea prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry, Environmental Monitoring Assessment, 158 (2009) 15–21.
95. Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M.M., Fazaeli, Y. ve Abedi, H., Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silica, Talanta, 81 (2010) 1183–1188.
96. Mladenova, E., Dakova, I., Karadjova, I. ve Karadjov, M., Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples, Microchemical Journal, 101 (2012) 59–64.
97. Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., Kiasat, A.R. ve Yahyavi, H., Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent, Microchimica Acta, 170 (2010) 135–140.
98. Tokalioglu, S., Oymak, T. ve Kartal, S., Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel, Analytica Chimica Acta, 511 (2004) 255–260.
99. Venkatesh, G. ve Singh, A.K., Enrichment and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium using chelating matrices designed by functionalizing Amberlite XAD-2/16 and silica gel, Microchimica Acta, 159 (2007) 149–155.

100. Hassanien, M.M., FAAS determination of palladium after its selective recovery by silica modified with hydrazone derivative, Microchimica Acta, 167 (2009) 81–89.
101. Yaylalı-Abanuz, G., Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey, Microchemical Journal, 99 (2011) 82-92.
102. Tuzen, M. ve Soylak, M., Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 1428–1432.
103. Ferreira, S.L.C., Ferreira, J.R., Dantas, A.F., Lemos, V.A., Araujo, N.L.M. ve Costa, A.C.S., Copper Determination in Natural water samples by Using FAAS after Preconcentration Onto amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, Talanta, 50 (2000) 1253-1259.
104. Meranger, J.C., Subramanian, K.S. ve Chalifoux, C., Survey for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, Zinc, Calcium and Magnesium in Canadian Drinking Water Supplies, Journal Association Official Analytical Chemistry, 64 (1981) 44-53.
105. Çandır, S., Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
106. Pourreza, N. ve Ghanemi K., Solid phase extraction of cadmium on 2-mercaptobenzothiazole loaded on sulfur powder in the medium of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphate and cold vapor generation–atomic absorptionspectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 566–571.
107. Garrido, M.L., Riansares, M.O. ve Carmen C., Determination of cadmium in aqueous media by flow injection cold vapour atomic absorption spectrometry. Application to natural water samples, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13 (1998) 295–300.
108. Duran, C., Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.
109. Waalkes, M.P., Cadmium carcinogenesis in review, Journal of Inorganic Biochemistry, 79 (2000) 241–244.
110. Özdeş, D., Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve uygulamaları, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
111. Kamalak, F., Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki kurşun, kadmiyum ve bakırın birlikte çöktürme/özenleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2006.

112. Tapiero, H., Townsend, D.M. ve Tew, K.D., Trace elements in human physiology and pathology. Copper, Biomedicine & Pharmacotherapy, 57 (2003) 386–398.
113. Sarma, L.S., Kumar, J.R., Reddy, K.J. ve Reddy A.V., Development of an extractive spectrophotometric method for the determination of copper (II) in leafy vegetable and pharmaceutical samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (PPT). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (2005) 5492–5498.
114. Xiang, G., Zhang, Y., Jiang, X., He, L., Fan, L. ve Zhao, W., Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull, Journal of Hazardous Materials, 179 (2010) 521-525.
115. Yıldız, Ö. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmapaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2011.
116. Önel, Ö., Altın Cevherinin Zenginleştirilmesinde Kullanılan Yoğunluğa Dayalı Zenginleştirme Yöntemleri ve Örnek Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2011.
117. Durmaz, C., Kuyumculuk Kökenli Curuflardan Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri ile Altın Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
118. Acres, G.J.K. ve Swars, K., Gmelin handbook of inorganic chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Eighth edition, 1985.
119. Bruzzoniti, M.C., Mucchino, C., Tarasco, E. ve Sarzanini, C., On-line preconcentration, ion chromatographic separation and spectrophotometric determination of palladium at trace level, Journal of Chromatography A, 1007 (2003) 93–100.
120. Özüdoğru, Y., Oladyumun Silika Bazlı Benzoiltiyöre ile katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
121. Ozturk, N., Bulut, V.N., Duran, C. ve Soylak, M., Coprecipitation of palladium(II) with 1,5-diphenylcarbazite–copper(II) and determination by flame atomic absorption spectrometry, Desalination, 270 (2011) 130–134.
122. Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed. Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
123. Gündüz, T., İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
124. Timur, İ., Toksik Eser Elementlerin Polimerik Reçineler Kullanılarak Önderiştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2009.

125. Gümrukçüoğlu, N., Serdar, M., Çelik, E., Sevim, A. ve Demirbaş, N., Synthesis and Antimicrobial Activities of Some New 1,2,4-Triazole Derivatives, Turkish Journal of Chemistry, 31 (2007) 335-348.
126. Bayrak, H., Demirbas, A., Karaoglu, S.A. ve Demirbas, N., Synthesis of some new 1,2,4 - triazoles, their mannich and Schiff bases and evaluated of their antimicrobial activities. European Journal of Medicinal Chemistry, 44 (2009) 1057-1066.
127. Bayrak, H., Demirbaş, A., Bektaş, H., Karaoğlu, ř.A. ve Demirbaş N., Synthesis and antimicrobial activities of some new 1,2,4-triazole derivatives, Turkish Journal of Chemistry, 34 (2010) 835-846.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Tonya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden, 2009 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programından mezun oldu. 2010 yılından beri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Reşadiye Meslek Yüksekokulunda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmakta olup, evli ve bir çocuk annesidir. Yabancı dili İngilizcedir.

Tezden Üretilmiş, SCI kapsamındaki Dergide Yayınlanan Makale:

Elvan, H., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V. N., Gümrükçüoğlu N. ve Soylak, M., Development of a New Solid Phase Extraction Procedure for Selective Separation and Enrichment of Au(III) Ions in Environmental Samples, J. Braz. Chem. Soc., 24 (2013) 1701-1706.