

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK BİLİM DALI**

**AKIŞA ENJEKSİYON ANALİZ YÖNTEMİ İLE KADMIYUM (II)
TAYİNİ**

FATMA ÖZKAFALI

**Danışman
Doç.Dr. V. NÜKET KAYAR TİRTOM**



MANİSA-2019

TEZ ONAYI

Fatma ÖZKAFALI tarafından hazırlanan “Akışa Enjeksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Analizi” adlı tez çalışması 10/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman Doç. Dr. V. NÜKET KAYAR TİRTOM

Jüri Üyesi Prof. Dr. ALİ ÇELİK

Jüri Üyesi Doç. Dr. LEVENT PELİT



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

FATMA ÖZKAFALI



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLolar DİZİNİ	VII
TEŞEKKÜR.....	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller	2
1.1.1 Ağır Metallerde Biyoalınabilirlik	3
1.1.2. Kadmiyum Nedir, Özellikleri Nelerdir?	4
1.1.3. Kullanım Alanları	5
1.1.4. Kadmiyumun İnsan Sağlığına Zararları.....	5
1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS).....	7
1.3. Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri.....	7
1.3.1. Birlikte Çöktürme ile Önderiştirme	8
1.3.2. Çözücü Ekstraksiyonu	8
1.3.3. Buharlaştırma ile Önderiştirme.....	9
1.3.4. İyon Değişirme ile Önderiştirme	10
1.4. Akışa Enjeksiyon Analizleri (FIA).....	12
1.4.1. Akışa Enjeksiyon Tanımı ve Tarihçesi.....	12
1.4.2. Akışa Enjeksiyon Analiz (FIA)’inde Temel Prensipler.....	14
1.4.3. Akışa Enjeksiyon ve Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler	16
1.4.3.1. Numune Hacmi	17

1.4.3.2. Akış Hızı	18
1.4.3.3. Akış Yolunun Uzunluğu ve İç Çapı.....	19
1.4.3.4. Reaksiyon Hücresi Geometrisi.....	20
1.4.3.5. Reaksiyon Hızı.....	21
1.4.3.6. Tekrarlanabilirlik.....	21
1.4.4. Akışa Enjeksiyon Analizi Tekniği.....	22
1.4.5. Akışa Enjeksiyon Analizi Sinyali	23
1.4.6. Akışa Enjeksiyon Analizi İçin Cihaz.....	24
1.4.7. Akışa Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları.....	24
1.4.7.1. Çok kanallı pompa	24
1.4.7.2. Akışa Enjeksiyon valfi (HPLC)	25
1.4.7.3. Reaksiyon hücresi	26
1.4.8. Akışa Enjeksiyon Analizi Tekniğinin Uygulamaları.....	27
1.4.9. Akışa enjeksiyon analizlerinin (FIA) avantajları.....	29
1.5. Kadmiyumun Önderiştirilmesinde Kullanılan Adsorbanlar.....	30
1.5.1. Ponza.....	30
1.5.2. Kitosan	31
2. MATERYAL VE METOD	32
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	32
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar	33
2.2. Reaktif	33
2.3. Minikolonun Doldurulacağı Adsorbanın Hazırlanması.....	34
2.4. Mini Kolonun Hazırlanışı.....	35
2.5. Kullanılan Stok ve Ara Stokların Hazırlanışı.....	36
2.5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları	37
2.5.2. Desorpsiyon Çalışmaları.....	37
2.6. Akışa Enjeksiyon Sistemi Prosedürü	39
2.6.1. Örnek Yükleme Süresinin Optimizasyonu	39
2.6.2. Akış Hızı	40

2.6.3. Elüent Türü Optimizasyonu.....	40
2.6.4. pH Optimizasyonu	41
2.6.5. Matriks İyonlarının Etkisi.....	41
2.6.6. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi	42
3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Örnek Yükleme Süresinin Optimizasyonu.....	43
3.2. Akış Hızı.....	44
3.3. Elüent Türü Optimizasyonu	44
3.4. pH Optimizasyonu.....	45
3.5. Matriks İyonlarının Etkisi	45
3.6. Kalibrasyon Eğrisi ve Analitik Özellikler	46
3.7. Adsorbanın Karakterizasyonu	46
4. SONUÇ	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

DNA Deoksiribonükleik Asit

FAAS Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

FIA Akışa Enjeksiyon Analizi

HPLC Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi

PVC Polivinil klorür

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kadmiyum meteline ait parça görünümü.....	6
Şekil 1.2. İlk akışa enjeksiyon sistemi	13
Şekil 1.3. a) akışa enjeksiyon analizinde numunenin aldığı yol	15
b) konveksiyon ile dağılım c) ısı yayılımı ve radyal difüzyon ile dağılım	15
d) difüzyon ile dağılım	15
Şekil 1.4. Akışa enjeksiyon (FI) sistemlerde numune dağılım grafiği.....	16
Şekil 1.5. Akışa enjeksiyon analizlerinde (FIA) numune hacminin etkisi.....	17
Şekil 1.6. Akışa enjeksiyon sistemi	18
Şekil 1.7. Akış hızı	19
Şekil 1.8. Akış yolu uzunluğu	20
Şekil 1.9. Reaksiyon hücresi	21
Şekil 1.10. Tekrarlanabilirlik	22
Şekil 1.11. Akışa enjeksiyon analizi sinyali.....	23
Şekil 1.12. Akışa enjeksiyon analizi sisteminin şematik gösterimi (solda) ve resmi (sağda).....	24
Şekil 1.13. 6 uçlu döner valf.....	25
Şekil 1.14. Enjeksiyon valfi	26
Şekil 1.15. Reaksiyon hücreleri	26
Şekil 2.1. Yaş Kitosan boncuklar	34
Şekil 2.2. Kuru Kitosan.....	34
Şekil 2.3. Çözeltilerin hazırlanma aşaması görüntüsü	35
Şekil 2.4. Mini kolon hazırlama görüntüsü.....	35
Şekil 2.5. Akışa enjeksiyon sistemi akış şeması	39
Şekil 2.6. (A) Altı yol valfa ait yükleme şekli (B) Altı yol valfa ait enjeksiyon şekli.....	39
Şekil 3.1. Kitosan+Ponza dolgulu kolon için örnek yükleme süresi	43
Şekil 3.2. Akış hızı etkisi	44

Şekil 3.3. Elüent türü ve konsantrasyonun etkisi	44
Şekil 3.4. pH'ın etkisi	45
Şekil 3.5. Cd (II)'nin kalibrasyon eğrisi.....	46
Şekil 3.6. İşlem görmemiş Kitosan – Ponza boncukları görüntüsü	48



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Eser elementlerin buharlaştırma ile önderiştirilmesi.....	10
Tablo 1.2. Basit iyon değıştirici adsorplayıcıların özellikleri.....	11
Tablo 1.3. On-line akışa enjeksiyon yöntemi ile yapılmış olan çalışmalardan örnekler	28
Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	33
Tablo 2.2. Boncuklar için elde edilen sonuçlar.....	38
Tablo 2.3. Kitosan +Ponza boncukları için elde edilen sonuçlar.....	38
Tablo 3.1. Çözeltilere eklenen ve kolondan geçirilen sonuçlar.	45

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç.Dr. V. NÜKET KAYAR TİRTOM'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan annem Muazzez ÖZKAFALI'ya ve babam Sedat ÖZKAFALI'ya yürekten teşekkürlerimi sunarım.

FATMA ÖZKAFALI

Manisa, 2019



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Akışa Enjeksiyon Analiz Yöntemi ile Kadmiyum (II) Tayini

FATMA ÖZKAFALI

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. V. Nüket KAYAR TİRTOM

Bu çalışmada, kadmiyum iyonunun önderiştirilmesi için kitosan, amberlit (XAD7)-kitosan ve ponza-kitosan gibi kompozit polimer boncuklar ile çalışılmıştır. Öncelikle kesikli yöntem ile hangi kompozit adsorbanın önderiştirme kolon dolgu malzemesi olarak kullanılacağına karar verilmiştir. Yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarına göre, en yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon verimi ponza-kitosan boncukları kullanılarak elde edilmiştir (Adsorpsiyon:% 83.4; desorpsiyon:% 80.6).

Akışa enjeksiyon sistem için hazırlanan mini kolon ponza-kitosan kompozit boncukları ile doldurularak kadmiyum iyonu önderiştirilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile birleştirilmiştir. Kadmiyum iyonlarının önderiştirilmesi için kolona örnek yükleme süresi, elüent türü ve konsantrasyonu, akış hızı, pH gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimum koşullar bulunmuştur. Ayrıca diğer iyonların girişim etkileride araştırılmıştır. Optimum koşullarda kadmiyum tayini için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı(LOD) 0,0016 mg/L olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hazırlanan adsorbanın karakterizasyonu için SEM görüntüleri alınmıştır.

Sonuç olarak kadmiyum iyonlarının tayini için yeni bir önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akışa Enjeksiyon Analizi, Ağır Metaller, Akışa Enjeksiyon Analiz Tekniği

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Determination of cadmium (II) by flow injection method

FATMA ÖZKAFALI

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Doç.Dr. V. Nüket KAYAR TİRTOM

In this study, composite polymer be adsorbent such as chitosan, amberlite (XAD7) – chitosan and pumice-chitosan were studied for the preconcentration of cadmium. Firstly, it was decided which composite adsorbent to be used as preconcentration column filling material by batch method. According to the adsorption and desorption studies, the highest adsorption and desorption efficiency were obtained by using pumice-chitosan beads (Adsorption: 83.4%; desorption: 80.6%).

Mini column prepared for the flow injection system was filled with pumice-chitosan composite beads and combined with flame atomic absorption spectrophotometer for cadmium preconcentration. The effects of parameters such as sample loading time, eluent type and concentration, flow rate, pH were investigated for optimum condition of cadmium and optimum conditions were obtained. In addition, interference effect of other ions were also investigated. Calibration curve was drawn for the cadmium determination of at optimum conditions. The limit of detection (LOD) was calculated as 0.0016 mg / L. In addition, SEM image of the sorbent for proposed method characterization were obtained of adsorbents.

As a result, a new preconcentration method has been developed for the determination of cadmium.

Keywords: Flow Injection Analysis, Heavy Metals, Flow Injection Analysis Technique

2019,68 pages

1. GİRİŞ

Bazı ağır metaller, eser seviyelerde bile toksik özelliklere sahiptir. Bu nedenle bu metallerin ultra iz konsantrasyonunun çevresel ve gıda örneklerinde belirlenmesi önemlidir. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (FAAS), önemli ölçüde hassasiyet ve doğrulukla çeşitli elementlerin belirlenmesi için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bununla birlikte, yetersiz duyarlılık nedeniyle çevresel numunelerde ağır metallerin izinin belirlenmesinde birçok zorluk vardır. Metaller, analitik sürece önderiştirme ve akışa enjeksiyon analizi (FIA) sistemlerinin eklenmesiyle eser seviyelerde belirlenebilir. Akışa enjeksiyon analizi sistemleri, kimyasal analiz için ucuz otomasyona izin verir [1]. Ayrıca, hava kaynaklı kontaminasyon ve oldukça yüksek örnekleme sıklığında önemli bir azalma ile kapalı bir sistemde çalışır [2]. Akışa enjeksiyon analizi deneylerinde, bilinen bir örnek hacmi akan bir akış çözeltisine enjekte edilir. Akışa enjeksiyon sistemleri pompalar, bir enjeksiyon valfi, mini kolon ve dedektörden oluşur[3]. Literatürde birkaç akışa enjeksiyon analizi uygulaması tanımlanmıştır[4].

Bu çalışmada, bir önderiştirme adsorban olarak, kitosan, kitosan-amberlit ve kitosan-ponza boncuk,kitosan-şişirilmiş amberlit XAD7 gibi kompozit polimerler kullanıldı. Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının optimizasyonu ardarda çalışmalarla yapıldı. En yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri kitosan-ponza boncukları kullanılarak elde edilmiştir (Adsorpsiyon:% 99.11; desorpsiyon:% 96.61). Cd (II) iyonları kolondan 0.1 M EDTA ile elüe edildi ve Cd (II) iyonlarının belirlenmesi Akışa enjeksiyon analizi-Alevli atomik absorbsiyon spektrofotometresi (FIA-FAAS) kullanılarak yapıldı. Optimum deney koşulları (örnek ve elüent yükleme süresi, elüent türü, pH'ın etkisi, akış hızı, matriks iyonların etkisi) araştırılmıştır. Bu metot, çeşitli yerlerden alınmış su örnekleri üzerinde Cd (II) 'nin belirlenmesi için basit ve hızlı bir şekilde uygulanmış, yöntemin doğruluğu incelenmiştir.

1.1. Ağır Metaller

Ağır metaller yer kabuğunda bulunurlar [5,6].

Ağır metaller insan sağlığını olumsuz yönde etkiler. Çünkü çeşitli yollarla vücuda alınan ağır metaller tüm canlılarda biyobirikim (vücutta belli bir kimyasal maddenin birikim eğilimi olarak adlandırılan teknik) eğilimi göstermektedir.

Mesela kurşun metali, ileri boyutta toksik özellik gösteren ağır bir metaldir. Cıva, nikel, çinko, arsenik, kadmiyum, bakır da ağır metaller olarak ilave edilebilir örneklerdir. İnsan sağlığı açısından ileri derecede tehlikelidir. Yalnızca insan değil, diğer bütün canlılar için de bu ağır metaller yüksek seviyede vücutta birikmesi büyük risk taşımaktadır. Vücutta biriken yüksek seviyedeki bu ağır metaller , sinir sistemi bozuklukları, işitme bozuklukları, kansızlık oluşumu, hemoglobin seviyesinin dengesizlik, mide ağrısı, böbreklerde ve beyinde iltihaplanma, böbrek yetmezliği, kanser, kısırlık ve ölüm derecesine gidebilen hastalıklara neden olmaktadır.

Vücudun az da olsa ihtiyacı olan ağır metaller “alüminyum, çinko, krom, bakır, mangan, demir” vb elementlerle vücutta ihtiyaç duyulmayan “cıva, kurşun, kadmiyum ve arsenik”dir. Meslek hastalıkları olarak bilinen ağır metal zehirlenmesi ve beraberinde oluşan kalıcı hastalıklar günümüzde artık geniş kesim için çok ciddi tehlike arz etmeye başlamıştır. Ağır metaller, bazı fizyolojik olaylarda görev almalarının yanı sıra, toksisitelere de neden olmaktadır. Ağır metallerin çevreyi önemli bir derecede kirletmesi farklı yollardan (toprak, su, hava gibi) kaynaklanmaktadır. Canlıların bu metallere uzun süre maruz kalmasıyla ciddi boyutta zehirlenmeler meydana gelebilir. Ağır metaller ile zehirlenmede antidot olarak şelatör maddelerin kullanılması uygundur. Ağır metallerin insan vücutta birikerek tamamen atılma olayı nerede ise imkansız denecek kadar zayıf ihtimaldir. Fakat alüminyum metalinin diğerlerinden farklı olarak vücutta oluşan birikiminin atılma olasılığı yüksektir.

Ağır metal genel olarak (Kurşun (Pb), Nikel (Ni), Arsenik (As), Krom (Cr), Kadmiyum (Cd), Kobalt (Co), Bakır(Cu), Çinko(Zn) ve Cıva (Hg) sanayi ürünler ve endüstri alanlardaki toksik etkili element diye tanımlanabilir. Kurşun, alüminyum, cıva, kadmiyum, arsenik vb. ağır metaller gıdalar, içme suları ve hava yolu ile buharlaşıp toprağa, burdan da bitkilere, sonra da hayvanlara ve vücudumuza girer, uzun yıllarca yumuşak dokularda birikip kalır. Hamilelik sırasında çocuklara geçebilir, birçok organlarda hasar oluşturabilir, zehirlenme ve ölüme yol açabilir [7].

Ayrıca sanayi atıkları veya asit yağmuru toprak ve suya karışarak bütün evrene yayılırlar. En önemlisi ise su yoluyla taşınan, çözülebilen ağır metaller yeraltı suları, deniz, göl ve ırmağa ulaştığında, tehlike boyutu daha çok olabilmektedir. Hemen hemen kullandığımız ürünlerin hepsinde bulunan (diş malzemeleri, konserve gıdalar, oyuncaklar, sigara dumanı, bazı süt ve süt ürünleri, bazı sebze ve meyveler, seramik ürünlerin tamamı, vb.) ağır metalleri vücudumuza taşımaktayız [8].

1.1.1Ağır Metallerde Biyoalınabilirlik

Ağır Metaller Domingo tarafından 4 grupta toplanmıştır [9,10]:

1. Farmakolojiyle Alakalı Olan Metaller

Lityum (Li), Kalsiyum (Ca), Alüminyum (Al).

2. Esansiyel İz Metaller

Çinko (Zn), Krom (Cr), Selenyum (Se), Mangan (Mn), Kobalt (Co)

3. Etrafta Fazla Miktarda Bulunan ve En Çok Toksisiteye Sebebiyet

Veren Metaller

Cıva (Hg), Argon (Ar), Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd)

4. Biyolojik Önemi Olan Diğer Metaller

Vanadyum (Va), Nikel (Ni)

Genellikle; bozulan ve de doğal sistemde çok az konsantrasyonlarda görülebilen ve belirlenen konsantrasyonlara yükselmesi sonucu canlı organizmaya zehirli etkisi gösteren elementler olarak tanımlanırlar. En zararlı olarak bilinen ağır metaller cıva, kadmiyum ve kurşun'dur. Sayılan bu metaller her derişimde zehirlidirler ve biyolojik fonksiyonları bulunmamaktadır.

Canlıların vücuduna genellikle iki türden geçebilmektedir.

- a. Doğrudan besin yolu ile sindirim sistemine alınmasıyla
- b. Deriden nüfuz etmesiyle

Canlıların vücuduna alınarak biriken ağır metaller dokuda ve her organda farklılıklar gösterebilmektedir. İyonik metal kirleticileri hücre içinde proteinleri belli başlı bölgelere bağlanmasıyla etkisini göstermektedir. Kurşun, kalsiyumu metabolik davranış olarak birçok yönüyle taklit ederek enzim sistemin görevini engellemesiyle

zehirlidir. İnsanlar açısından kurşun zehirlenmesinde en önemli özelliği ise genellikle gençlerde beyin hasarına sebep olmasıdır. Bakırdaki zehirin etkisi kısmen fizyolojik açıdan önemli olup merkezlerdeki bakır farklı metal iyonlarını, özellikle demirin değiştirilme ya da onların yerine geçme özelliği ile alakalıdır. Aşırı çinkonun, insanlarda öksürük, eklem ve kas ağrısı, nefes darlığı, mide tahriş ve peptik ülsera sebep olmaktadır [10,11]. Krom elementinin yükseltgenmesi biyolojik açıdan zehir etkisi göstermesine neden olmaktadır. Krom (III)'ün insan bedeninde glikozu tolere eden yapısı da en önemli katkı olarak rol oynamaktadır. 0,0010 mg/m³ oranında nikel elementin solunum yolu ile akciğerlerin birine girmesiyle kansere sebebiyet vereceği de bildirilmiştir [11].

1.1.2.Kadmiyum Nedir, Özellikleri Nelerdir?

Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından ilk olarak 1817 yılında keşfedilen elemente kadmiyum denilmektedir. Tanımı yapacak olursak; formülü CdO olan, suda çözünmeyen, asitlerde ve amonyum tuzları ile birlikte çözünen, kadmiyum kaplama banyolarında ve boya pigmentleri yapımında kullanılan, kahverengi amorf bir toz maddeye denir. Kadmiyum en fazla yer kabuğunda bulunurlar. Yoğunluğu "8,6 g/cm³", Atom numarasının "48", erime noktasının "320 °C", atom ağırlığı ise "112,40 g"dır. Kimyasal olarak kısaltılan simgesi "Cd" olup, gümüş beyaz rengindedir. Akü, elektrik, pil ve seramik sanayinde kullanılmakta olan yumuşak, toksik, kanserojen olan ağır metaldir. Kadmiyum ve de bileşenleri oldukça fazla zehirli maddelerdir. Çoğu bileşiği, boyada kırmızı ve sarı pigment yerine kullanılır. Kimyasal özellikleri olarak çinko ve cıva arasındadırlar. Kadmiyumun genel olarak çinko filizlerin hepsinde bulunması sebebiyle çinkonun elde edilmesinde yan materyal olarak üretilir. Ergime noktasının düşük olduğu "Rose metali" gibi alaşımın bileşimlerine girmektedir. Nükleer reaktörde kadmiyum izotoplarının çok iyi nötron soğurucu olması sebebiyle yavaşlatmak için kullanılırlar [12-16].

1.1.3. Kullanım Alanları

Kadmiyumun, minimum erime noktasına sahip olma özelliğinden dolayı alaşımlarda bileşen olarak önemli yer tutmaktadır. Kullanım alanının en fazla %60 oranı olduğu yer elektroliz yolu ile kaplamalardır. Nikel/kadmiyum piller ve lehim yapımlarında; yine nötronu yutucu özelliğinden dolayı nükleer tepkimelerde kontrol çubukları ve zırhlamalarda kullanılırlar. Bileşiklerin bazısı, renklidir. Siyah-beyaz televizyondaki tüplerde fosforesan bileşikte kullanılırlar. Bu bileşiklerden bazılarında ise, PVC maddelere dayanıklılığı kazandırılırlar. Sülfür (CdS), sarı pigment yerine kullanılırlar. Daha çok çinko, demir, çelik ve bakırın üzerinin kaplanmasıyla ve aşındırmaları önleyip dayanıklılık sağlama amacıyla kullanılırlar [12-16].

1.1.4. Kadmiyumun İnsan Sağlığına Zararları

Kadmiyumun bireylerce besin yolu ile alınması sonucunda vücutta kadmiyum yoğunlaşarak artmaktadır. Kadmiyum içerikli olan kabuklu deniz ürünleri, karaciğer, deniz, mantar, kakao tozu ve midye vb. besinlerdir. İnsanlar sigara içtiğinde içerisindeki kadmiyumu sigaranın dumanı ile akciğerlere taşır. Kan da kadmiyumu vücuttaki diğer bölümlere iletir, zehirli maddelerin vücudu etkimesine sebebiyet verebilir [12-16]. Böbreklerin filtreleme sisteminde hasara sebep olup ciddi şekilde böbrek rahatsızlıkları meydana gelir. Kusma, ishal ve karın ağrıları görülebilir. Kemiklerin kırılmaları, kısırlık ihtimali ve de üreme bozuklukları da oluşabilir. Bağışıklık sistemlerine, merkezi sinir sistemlerine zarar verir ve yine psikolojik bozukluk ve osteomalaziler görülebilir. Bağışıklık sistemine toksik etki gösterdiğinde DNA parçalanır ve kanserojen etkisiyle hücre ölümüne sebep olurlar. Oksidatif stresi artırarak, reaktif oksijen çeşitlerinin artmasına sebep olunur. Kadmiyum; antikor içermekte olan bazı enzim fonksiyonları baskırlar [13]. Bundan başka tehlike arz eden atık bölgelerde ya da kadmiyumun havayla temasında serbest bırakılan fabrikaya yakın bölgelerde yaşayan insanların ve metal arıtılma endüstrilerinde çalışmakta olan bireylerde de zehirlenmeler görülebilmektedir. Bireylerin bu elementi soluduğunda, akciğerler ciddi harabiyet oluşturarak ölümlere neden olabilmektedir.

Kadmiyum metalurjik alaşımları, elektro kaplama, seramikler, kumaş boyamalarda mevcut olan ağır bir metaldir. Çelik, pirinç ve demir kaplamalarda öteki

metallere nazaran avantajı daha yüksektir. İnce bir tabaka oluşturması sonucu korozyona karşı koruma sağlarlar.

Kullanım alanından en önemlisi de Hg-Cd, Ag-Cd ve Ni-Cd pillerdir. Nikel kadmiyum piller kurşun asit pillerinden maliyeti daha fazla, uzun ömürlü ve de tamamına yakını geri dönüşüm özelliğine sahiptirler.

Genellikle kadmiyumu atık sudan iyon değiştirme ve çöktürme tekniği ile giderilmektedir. Alüminyum ve demir çöktürücü olarak kullanıldığında yüksek pH'larda çökelme yapılır.

Kadmiyumun yeryüzünde tek olduğu mineral bulunmamaktadır. Çinko mineralde CdS ya da $CdCO_3$ şekliyle çok az ölçüde bulunurlar. Kadmiyum her çinko filizlerde bulunduklarından çinko elde edilmesinde yan ürün şeklinde elde edilir.

Boya içeriğinde kadmiyumun bulunması, plastik katkılı ürünler, sigaranın dumanı, CdS ile çinko imal eden tesisler çevremizde genellikle kadmiyum kaynaklardır. Pillerin çöpe atılması sonucu kadmiyumlu bileşiklerin serbest duruma geçmesiyle kadmiyum suya karışmaktadırlar. Kadmiyumlu su sızıntıyla toprağı kirletip gıda zinciriyle ve içme suyu kanalıyla insan vücuduna nüfuz eder. Vücut ise içeri giren kadmiyumu kalsiyum şeklinde algıladığından kadmiyum vücutta birikmeye başlar, vücudumuz da kalsiyum eksildiğinde bunu kullanıldığında kemiklerde erimeye neden olur.



Şekil 1.1.Kadmiyum metaline ait parça görünümü

Ağır metallerin insan sağlığına zararlarından dolayı ölçülmesi oldukça önem taşımaktadır. Atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ağır metallerin ölçümünde kullanılan tekniklerin başında gelmektedir.

1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometresi 1955 yılı sonrası geliştirilen, sıcaklık derecesi yüksek olan ve element atomları gaz halindeyken elektromanyetik ışınların absorplanması üstüne kurulmuştur. Absorplanmış olan elektromanyetik ışınları genel olarak görünür alan ışınlar ve ultraviyoledir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile görülebilir, infrared ve ultraviyole alan spektroskopiler arasında temelinde herhangi bir fark bulunmamaktadır. Farkın yalnızca görülme alanları; numunenin alımında, spektrumların görünümünde kullanılan aygıtlardadır [17].

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bir elementin tayinini yapabilmek için elementi önce nötr haline, bu işlem sonrası buharlaşmanın olması, son olarak tek bir yerden gelen elektromanyetik ışın demetin yoluna dağılımı gerekmektedir. Bu işlemi, elementin bileşik haliyle içinde bulunduran bir çözelti sis halde sıcaklık değeri yüksek olan alev içerisine püskürtülmesini ya da elementi birleşen halini ihtiva eden numune (katı ya da çözelti) karbon numune kabın içerisine konularak kabı elektrik akı ile akkor haline getirilerek gerçekleştirilirler [18,19].

Eser düzeyde ağır metallerin analizi bazen atomik absorpsiyon yönteminin iyi olmayan hassasiyetinden dolayı yapılamamaktadır. Bu durumda numunedeki eser miktardaki ağır metallerin analizi için zenginleştirme metotları kullanılır.

1.3. Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri

Eser element analizinde, analit elementi girişim yapan matriksten ayrılmak zorundadır. Analitik tekniğin iyi olmayan hassasiyetinden dolayı, numunedeki analit konsantrasyonunu arttırmak için uygun önderiştirme metotları kullanılır. Önderiştirme işlemi, analiz edilecek olan eser elementin örnekte bulunan miktarının daha yüksek konsantrasyonlara getirilmesidir. Bununla birlikte, her numune önderiştirme basamağı potansiyel bir hata (kontaminasyon gibi) kaynağıdır. Ayrıca ayırma ve öderiştirme basamakları zaman harcayan özelliktedirler. Bundan dolayı, eğer mümkünse bu basamaklardan kaçınılmalıdır.

Atomik spektroskopi metotları için bazı elementlerin spesifik olmayan ayırımları genellikle yeterlidir.

Ayırma ve önderiştirme yöntemleri birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, buharlaştırma, iyon değiştirme ile önderiştirme olarak incelenmektedir [20].

1.3.1. Birlikte Çöktürme ile Önderiştirme

Çöktürme işlemi yaparken çalıştığımız örneğin diğer elementlerle kontaminasyonun olması istenmeyen bir durumdur. İlk kez, 1951 senesinde Banner ve Kahn birlikte çöktürme ile ilgili olarak çalışmalarda bulunmuş ve bu yaptıkları analiz çalışmalarını yayınlamışlardır. Bu teknik değişik numune çeşitlerinde (doğal sular, yüksek saflıktaki materyaller) kullanılmaya başlanmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi büyük yüzeyli çökelek oluşturarak eser elementlerin çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanmaktadır.

Bu tekniğin dezavantajları;

- Yavaş ve uğraştırıcı olması,
- Her basamağında kirlilik bulaşma olasılığı,
- Çökeleğin ayrılmaması halinde kimyasal girişim ve zemin absorpsiyonu probleminin bulunmasıdır [21].

1.3.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstaksiyonu kolay, hızlı ve yaygın kullanım alanından dolayı çok tercih edilir. Diğer bir tercih sebebi ise istenmeyen matrikslerden ayrılarak girişim yapması engellenebilir. Birçok doğal numune (deniz suyu, sedimentler ve biyolojik numuneler), belirli bir oranda alkali ve toprak alkali metal içerirler. Bu sebeple bunların eser elementlerden ayrılması istenir.

Sulu fazdaki elementler organik faza çoğunlukla şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde geçirilir [22].

Ekstraksiyon yöntemi eser analizde iki şekilde uygulanır. Birincisinde ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken, eser elementler fazda bırakılır. İkincisinde ise eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Uygulamada en çok bu yöntem tercih edilir.

1.3.3. Buharlaştırma ile Önderiştirme

Analiz edilecek element uçucu değilse buharlaştırılma yöntemi tercih edilir. Analiz edilmek istenen elementler veya matriksler seçimli olarak buharlaştırılır. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Örnek buharlaştırılır, matriks elementlerde hava kabarcıkları yardımıyla, ısıtmayla ve kimyasal reaksiyonlarla çözeltide kalır. Buharlaşan bileşikler de analiz için uygun bir çözeltide absorplanır. Tablo 1.1.'de buharlaştırma ile önderiştirme yönteminde kullanılmış bazı örneklere yer verilmiştir.



Tablo 1.1.Eser elementlerin buharlaştırma ile önderiştirilmesi

Örnek	Önderiştirilen Elementler	Buharlaştıran Element	Çözelti	Analiz Yöntemi	Literatür
Doğal Sular	Hg	Hg	Çözelti+ SnCl ₂	AAS, OES	[23,24]
Demirli ve Demirsiz Metaller	N	NH ₃	Bazik Çözelti	Fotometrik, Titrasyon	[25,26,27]
Deniz Suyu-Kirli Sular	As, Sb	AsH ₃	HCl-Zn	OES	[28,29]
DenizDip Sedimentleri	Se	SeBr ₄	Kuvvetli Fosforik Asit+ NH ₄ Br+ KIO ₃	Fotometrik	[30]
Kayalar	Cl	HCl	Kuvvetli Fosforik Asit	Titrasyon	[31]

Bu yöntemin dezavantajları;

- Bazı elementlerin bileşikleri halinde önderiştirme sırasında buharlaşıp yok olması,
- Yöntemin hızlı olmaması,
- Analiz yapılan kabın tabanında kalıntılar oluşmasıdır.

1.3.4. İyon Değiştirme ile Önderiştirme

İyon değiştirme yönteminin 1950'lerden sonra teori ve uygulamaları hızlı bir şekilde artmıştır. Fakat 1970'lerde katyon ve anyonların daha seçici ve hızlı analizi yapılabilmesi için iyon değiştirme kromatografisi ortaya çıkmıştır [21].

İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir kolondan geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak alıkonması sağlanır. Alıkonan elementler, küçük hacimli bir elüent ile alınarak önderiştirilir .

İyon değiştiriciler çoğunlukla toz halinde, gözenekli, çözünmeyen polimerik bileşiklerdir. Sağlam bağlı organik fonksiyonel grup içerirler. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirirler.

İyi bir iyon değiştiricinin yüksek bir değiştirme kapasitesi, basit ve pahalı olmayan, çözeltilere karşı sağlam özellikte olması gerekir.

İyon değiştirme yöntemi 2 şekilde uygulanır.

1.Statik (batch)

2.Dinamik (kolon)

İki uygulamada da yön değiştirici reğineler kullanılır. Batch metodunda çözeltiye, belli bir miktar iyon değiştirici reğine ilave edilir. Karışım, tayin elementinin reğineye bağlanıncaya kadar çalkalanır. Kolon metodunda ise örnek çözelti reğine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reğinede tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir elüent ile geri alınır [22].

Tablo 1.2. de bazı iyon değiştirici reğinelerin özellikleri gösterilmiştir [21].

Tablo 1.2. Basit iyon değiştirici adsorplayıcıların özellikleri

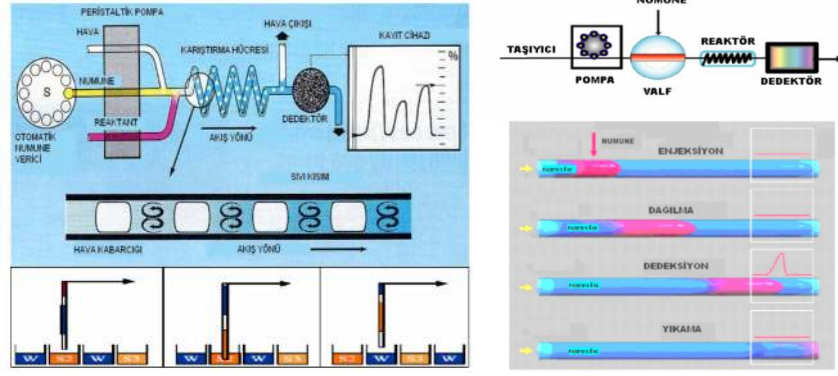
Tip	Fonksiyonel Grup	pH aralığı	Değiştirme Kapasitesi meq/g	Ticari İsmi
Kasyon Değiştiriciler				
Güçlü-Asidik	-SO ₃ H	0-14	4,3-5,2	Amberlite IR-112,120; Dowex 50, 50W; Zeokarb 215,225; Diaion SK 1
Zayıf Asidik	-COOH	6-14	10-10,3	Amberlite IRC-50; Dowex CCR-1; Zeokarb 226; Diaion WK10,11
Anyon Değiştiriciler				
Güçlü-Bazik	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ Cl	0-14	3,0-4,2	Amberlite IRA-400,401,402; Dowex 1; AG-1; Zeokarb FF; Duolite A-42; diaion SA 10,11
Zayıf-Bazik	CH ₂ H ₂ NCH ₃ OH	0-7	5,0-6,0	Amberlite IR-45; Dowex 3; AG 3; Zeokarb H

1.4.Akışa Enjeksiyon Analizleri (FIA)

Akışa enjeksiyon analizi (FIA); akış temelli yöntemler sınıfındaki dört yoldan birisidir. Diğer yöntemler ise; sıralı enjeksiyonlu, sürekli akışlı ve hava bölmeli olarak sıralanmaktadır.

1.4.1. Akışa Enjeksiyon Tanımı ve Tarihçesi

Akışa enjeksiyon analizi, geniş uygulamaya sahip olan yöntemlerden birisi olup, günümüze kadar farklı aletler ile çeşitli amaçlarda kullanılmıştır. Yalnızca değişik aletler ile değil, aynı zamanda çoğu yerde zenginleştirme ve ayırma yöntemi ile de birleştirilerek kullanılması sebebiyle akışa enjeksiyon analizi için devamlı olarak değişik tanımlar yapılmıştır. Akışa enjeksiyon analizi için ilk tanım 1981 yılında Ruzicka tarafından yapılmıştır. Buna göre; Akışa enjeksiyon analizi, uygun hareketli faz içerisine bir sıvı örneğin enjeksiyonu esas alınmaktadır [32]. Enjekte edilmiş olan numunede, hareketli faz içindeki bir bölge (zone) oluşturarak, oluşturulan bölge numunenin akış hücresi içerisinden geçmesi sonucunda absorban, elektrot potansiyel ya da başka bir fiziksel parametre türünden devamlı kaydedilmektedir. Enjeksiyon terimin tekniği adı altında olması, tekniği bir ayıraç akış içerisine bir septum aracılığı ile numunenin enjeksiyonu esnasında bir şırınganın kullanılmasını gerektirmektedir. Günümüzde artık enjeksiyonlar için yönlendirme valfler kullanılmaktadırlar. Klasik analitik kimyada kullanılmakta olan analiz ve ayırma yöntemlerinde denge esas alınmaktadır. Örneğin; gravimetri de çökeltme dengesi esas alınırken, ekstraksiyon dağılma dengesine dayanır. Akışa enjeksiyon analizi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)'ye çok benzer olmasıyla birlikte denge olayına dayanmama yönüyle HPLC'den ayrılmaktadır. Bunun yanı sıra; Akışa enjeksiyon analiz, çözme tepkimesinin oluşturulması gibi kimyada mevcut temel işlemlerin yeri alması sebebiyle çözeltinin hazırlanmasında bu teknik kullanmaya başlanılmıştır (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. İlk akışa enjeksiyon sistemi

Günümüzde kullanılan şekliyle akışa enjeksiyon analiz yöntemleri, yaklaşık 1970 yılın ortalarında ilk kez Ruzicka ve Hansen Danimarka’da ve A.B.D.’de Stewart isimli bilim adamları tarafından geliştirilmiştir [32-33]. Akışa enjeksiyon tekniği, 1960 ve 1970 yılları arasında tıbbi teşhis amacı ile idrar ve kandaki mevcut türleri rutin ve otomatik tayini belirlemek amacıyla klinik laboratuvarlarda çokça kullanılan, kesikli-akış işlemlerden yararlanılmak suretiyle geliştirilmiştir. Akışa enjeksiyon sistemiyle; kolay temelli, karıştırma, çok ucuz donanımına sahip, deriştirme, manuel olarak seyreltme, çözücü ekstraksiyonu gibi pek çok analitik işlemde otomasyonu sağlayan doğruluk, kesinlik, hızlılık bakımından mükemmeliyete yakın sonuçlar elde edilmesinde kapasiteye sahip, çok yönlü kullanıma uygun bir yöntemdir.

Amerika Birleşik Devletleri’nde tek firmada üretimi yapılan sürekli akış sisteminde, numunelerin dedektöre çok yakın hava kabarcıklarını kapsayan akıcı sulu bir çözeltiyle taşınmaktadır. Hava kabarcıklarının amacı, fazla numune dağılımı önleyerek, numune ve reaktifleri türbülent akım ile karıştırılma derecesi arttırılmak ve numunelerin arasında karşılıklı olarak kirlenmeyi engellemek için akış yolların çeperlerin temizlenmesiydi [34]. Fakat, şimdiki akış analiz sistemi geliştirenler, karşılıklı kirlenme ve fazla dağılmanın tamamını nerdeyse ortadan kaldırmaya yönelik, hava kabarcığı bulundurmeyen ve numuneyle reaktifin birbirleriyle basit bir şekilde karışımını sağlayan teknikleri bulmuşlardır. Hava kabarcığının olmaması yüksek analiz hızını, ve daha iyi cevap sürelerin elde edilmesini sağlamaktadır [35].

1981 yılında bazı araştırmacılar akışa enjeksiyon sistemi geliştirerek yayınlamış oldukları “Akışa Enjeksiyon Analizi” isimli kitaplarında ilk tanımını bu şekilde olmuştur: “Uygun bir akış ortamında sıvı numune enjeksiyonu devamlı akış şekliyle

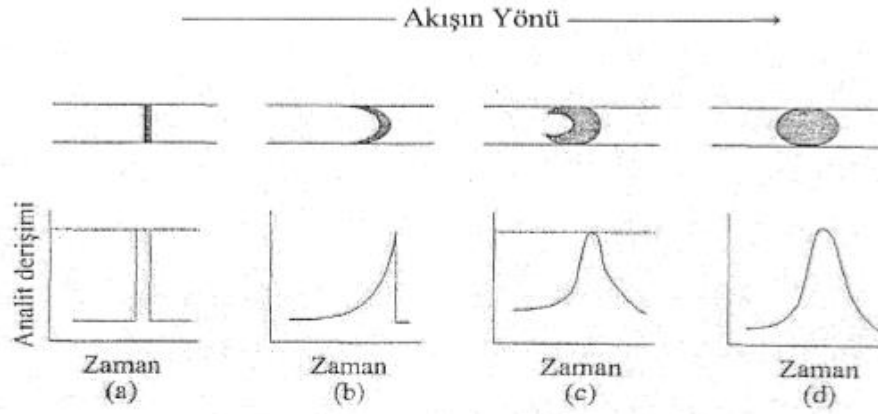
yapılan bir metod”tur [34]. Enjekte edilen sıvı bir alan oluşturarak sürekli olarak dedektöre gönderilerek absorbands, elektrot potansiyeli veya diğer fiziksel parametrelerin ölçümü yapılır [36].

1992 yılında akışa enjeksiyon sistemin gelişimiyle ilgili ve bununla ilgili yapılan çalışmalarla birlikte kısa ve yeni tanım ortaya atarak akışa enjeksiyonunu Fang şöyle tanımlamıştır; “numune ve reaktifin uygun bir şekilde akış sistemi içinde termodinamik şartlar altında karışmasıyla yürütülen bir analiz tekniğidir” [33].

1.4.2. Akışa Enjeksiyon Analiz (FIA)’inde Temel Prensipler

Akışa enjeksiyonu genelde 3 noktayla ilişkilendirilmiştir; numune enjeksiyonu, enjekte edilen sıvının kontrollü dağılım, enjeksiyon başlangıcından dedektöre kadar olan kontrolün yapılmasıdır [36].

Numunenin alması ile enjeksiyon işlemi gerçekleştirilir gerçekleştirilmez, akışa enjeksiyonu cihazında bulunan numune kısmı, Şekil 1.3. A’da verilmiş olan dikdörtgen derişim profile sahiptir. Borunun içindeki numunenin hareket esnasında bandın genişlemesi ya da dağılması meydana gelmiş olur. Sonuç olarak oluşan kısmın şekli ısı yayım olayı ile ilgili olup, borunun merkezinde olan akış, boru çeperinde olan akışa nazaran daha hızlı olan laminar akışta bu olay artmış olur. Böylece Şekil 1.3. B’de görüldüğü gibi, ön kısımdan bakıldığı zaman parabol şekli, yandan bakıldığı zamansa çarpık şekilli bir bölge meydana gelmiş olur. Genel anlamda iki tip difüzyon meydana gelmektedir. Bunları; radyal ya da akış yönünde dik doğrultuda difüzyon ve akış yönünde paralel difüzyon olarak bilinir. Görüldüğü gibi, bu difüzyonun ikincisi olan dar boruda önemsizken, radyal difüzyonda bu şartlar genelde önemlilik arzeder. Düşük akış hızında bu olay dağılmanın ana nedeni olabilmektedir. Bu tarzda şartların mevcut olduğu durumlarda, Şekil 1.3. D’de verildiği gibi, simetrik olarak dağılma elde edilmiş olur. Gerçek anlamda, akışa enjeksiyon analizi konveksiyonun ve radyal difüzyon meydana gelmesi ile iki durumda da dağılma şartları gerçekleştirilerek; bu işlem sonucu Şekil 1.3.’deki görüntüye benzeyen pikler elde edilmiş olur. Burada çeperden merkeze doğru meydana gelen radyal dağılma, çeperindeki analitin temizlenmesi bakımından önemli işlevi vardır. Böylelikle numunelerin arasında karşılıklı olarak kirlenme durumu ortadan kaldırılmış olur [34-35].



Şekil 1.3. a) akışa enjeksiyon analizinde numunenin aldığı yol

- b) konveksiyon ile dağılım
- c) ısı yayılımı ve radyal difüzyon ile dağılım
- d) difüzyon ile dağılım

Dağılım Katsayısı

Dağılım (D) bağıntısı aşağıda verildiği şekildedir;

$D = Co/C'$ dir. Burada;

Co: Başlangıçta taşıyıcı faz içine enjekte edilen numunedeki analit derişimi

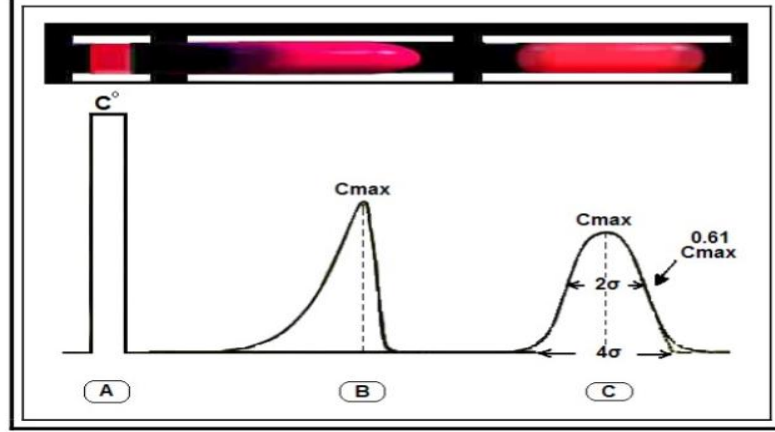
C: dedektördeki pik derişimidir.

D, bilinen Co konsantrasyonundaki boya çözeltisi enjekte edildikten sonra çözeltideki akış hücre içerisindeki absorbansın ölçülmesiyle kolayca ölçümü mümkündür. Ölçümlemeden sonra, "C" Beer yasasıyla hesaplanırlar [37-38].

Akışa enjeksiyonuyla alakalı ilk denemelerde dağılımda akış hızının düşmesi ile azalma gösterdiği konusunda saptamalar bulunmaktadır. Deney amaçlı uygun cihaz kullanımında dağılımın aslında 1.6-4.0 mL/dk arasında farklı akış hızından minimum seviyede etkilenmiş olduğu verilmiştir. Akış sistemiyle taşıyıcı arasında olan akış hızı oranının etkisinin dağılımı açıkça belirgindir ve belki de seyreltmenin etkisi bu orandan ötürü öncesinde tahmini mümkündür [33].

Akış hızında oluşan azalmanın, dağılımı azalttığı yönde tespitleri bildirilmiştir [32,36]. Zira, akış hızın azalmasının, dedektörlere taşınan numunelerin alıkoyma zamanı fazlalaşmaktadır. Bu düzeyde reaktif ve numune arasında tepkime hemen

hemen dengeye ulaşırlar. Bu sebeple çok ağır akış hızıyla, pikin tepe sinyali daha da yüksekte olur. Fang ise; bu şartların yalnızca en az geçiş hızında akışkan hareketi sırasında geçerli olduğu bildirilmiştir [33,38] (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Akışa enjeksiyon (FI) sistemlerde numune dağılım grafiği

A: Dağılımı Uğramamış Numunenin Alanı

B: Dağılmaya Uğramaya Başlayan Numune Bölgesi

C: Dağılıma Uğrayan Numune Bölgesi (Gauss Şekli)

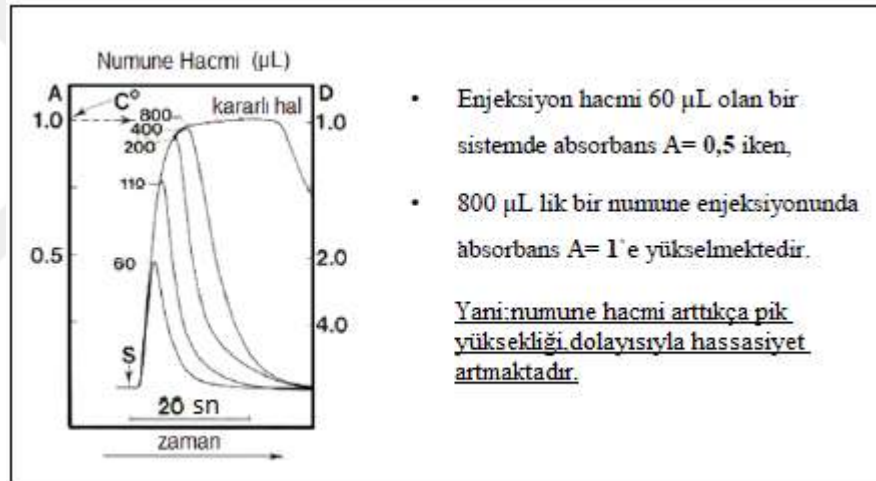
1.4.3. Akışa Enjeksiyon ve Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler

1. Numune hacmi
2. Akış hızı
3. Akış yolunun uzunluğu ve iç çapı
4. Reaksiyon hücresi geometrisi
5. Reaksiyon hızı
6. Tekrarlanabilirlik

1.4.3.1. Numune Hacmi

Akışa enjeksiyon metodu öteki metotlardan ayırt eden özelliklerden en önemlisi numune enjeksiyonudur. Mikro seviyede numune enjeksiyon yapılan akışa enjeksiyon analizinde, meydana gelen pik yüksekliğinin ve ölçümde mevcut hassasiyetin artmasıyla numunenin kapladığı yer olabildiğince etkili etkindir. Enjeksiyon hacmi artırıldığında, kararlı bir hal almaya başlayarak, hassasiyetin artması sağlanmıştır (Şekil 1.5.).

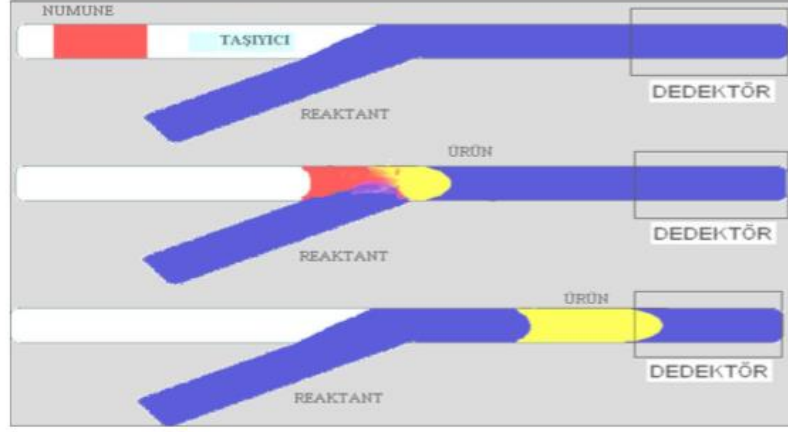
Akışa enjeksiyon analizinde sonradan olan gelişmeler; numune enjeksiyonun çok geniş bir alanda değerlendirilmesinin gerektiği ve akışa enjeksiyon analizinin ana konusu; eşit dağılımın olmadığı ortam altında analitik değerlerin çıkarılarak ortaya konması için yararlanılan dağılımın kontrolünün olduğu ortaya konulmuştur.



Şekil 1.5. Akışa enjeksiyon analizlerine (FIA) numune hacminin etkisi

- Numune taşıyıcı bir fazın içerisine enjekte edilirler.
- Numune taşıyıcı içerisinde akış yönüne doğru ilerleyerek dağılır. Taşıyıcı faz yardımıyla dağılan numunenin dedektöre iletilmesidir.
- Floresans ya da kolorimetrik absorbens gibi fiziki verilerin değişimleri dedektörde analitin içeriğine bağlı olarak kaydedilir. Eğer analitimiz dedektör yönünden dedekte edilebilen formda değil ise;
- Bir taşıyıcının içerisine numune enjekte edilir.

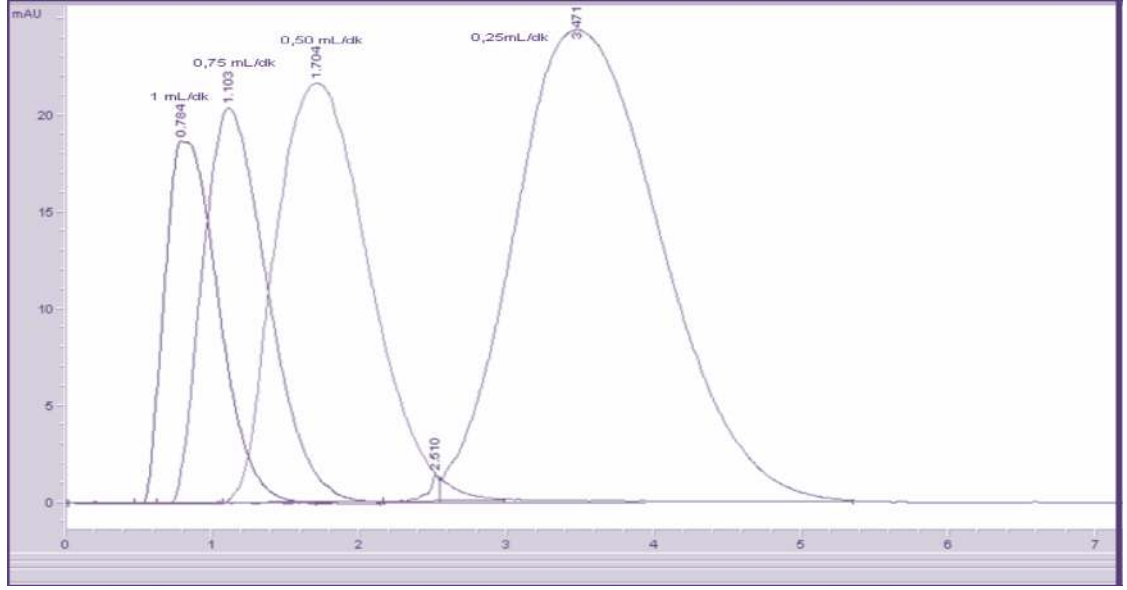
- Numune akış yönünde ilerleyerek reaktantla birleşerek reaktant içinde dağılır ve istenilen ürün reaktantla numunenin arasında oluşmaya başlayan ara yüzeydeki analit ürün reaktif yardımı ile dedektöre iletilirler.
- Dedektörde analit içeriğine bağlı olarak floresans veya kolorimetrik absorbans gibi fiziki açıdan verilerin değişimleri kaydedilir.



Şekil 1.6.Akışa enjeksiyon sistemi

1.4.3.2. Akış Hızı

Akış hızı numune bandının dağılmasını etkileyen faktörlerdendir. Akış hızının düşmesiyle dağılma yükselir. Eğer dağılma ve alıkonma süresi arttırılması gerekiyorsa pompalama hızını düşürmek gerekmektedir. Akışkanın ilerleme hareketini durdurmak ve reaksiyon tamamlandıktan sonra tekrar harekete devam ettirmek alıkonma süresini arttırmanın ve daha fazla dağılmayı önlemenin en etkili yoludur. Şekil 1.7.'de farklı akış hızlarını göstermektedir.

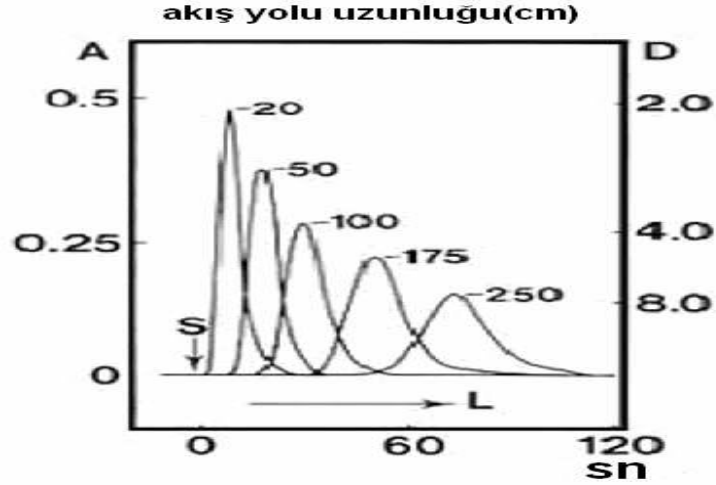


Şekil 1.7. Akış hızı

1.4.3.3. Akış Yolunun Uzunluğu ve İç Çapı

Akışa enjeksiyon yönteminde ana faktör, bant genişlemeden enjekte edilmiş olan numune algılayıcılarda okunulmalıdır. Düzenek bağlantıların iç çapları azaldıkça, küçülmüş olan iç hacim nedeni ile ilerlemekte olan hareket halindeki faz hızı fazlalaşmaktadır. Fazlalaşan hızın pikin çok önce çıkması, numune hareketli faz ile minimal olarak etkileşip bant genişlemenin daha az uğraması, keskin ve simetrik piklerin oluşturulmasına olanak sağlar [37].

Akış yolunun uzunluğu numune bandının dağılmasını etkileyen faktörlerdendir. Akış yolunun uzunluğu artarsa dağılma artar. Şekil 1.8.'de 250 cm uzunluğundaki akış yolunun dağılması yaklaşık 8 iken, 20 cm uzunluğundaki akış yolunun dağılması yaklaşık 2'dir. Buradan dar borusal yolların akış direncini arttırdığı sonucuna ulaşılır. Akış yolunun uzaması deney süresinde de artışa neden olur [1].

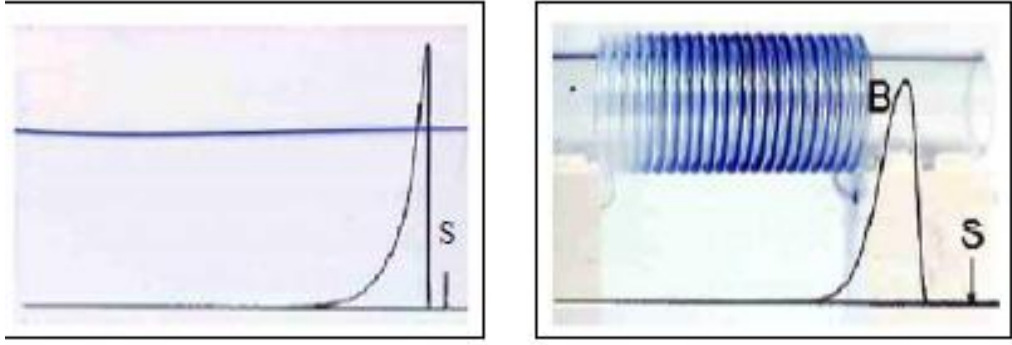


Şekil 1.8. Akış yolu uzunluğu

1.4.3.4. Reaksiyon Hücresi Geometrisi

Akışa enjeksiyon analizinde bazen bir numune dedektör tarafından dedekte edilemeyebilir. Böyle olduğunda numuneyi dedektör tarafından dedekte edilebilir hale dönüştürülmesi gerekir. Yeni oluşturulacak bu türü akış sırasında numune ve reaktant birlikte reaksiyona sokulur. Reaksiyona giren numune ve reaktant akış sırasında ya tamamen reaksiyonu gerçekleştiremez yada reaksiyon olurken düzgün bir dağılım oluşturamaz. Böyle olduğunda reaksiyon hücresi kullanımı tercih edilir. Reaksiyon hücrelerinin geometrisi reaksiyonun hızına bağlı olarak ve düzgün bir dağılım oluşması için çok önemlidir [1].

Şekil 1.9'da olduğu gibi pik geometrileri birbirinden farklılık göstermektedir. Soldaki şekilde mavi renkli boya numunesi düz bir yolda ilerlediğinde pik hızlı bir yükseliş yapmış maximum yüksekliğe ulaştıktan sonra ise yavaş bir inişle genişlemiştir. Bu numunenin simetrik bir dağılmaya uğramadığını gösterir. Sağdaki şekilde ise akış hücresi helezon bir şekille sarılmıştır. Dedeksiyon sonunda oluşan pik simetriğe yakın bir şekil almıştır. Bu da numunenin reaksiyon hücresinde simetrik bir dağılmaya uğradığını göstermektedir. Bu helezon şeklindeki reaksiyon hücresinde radyal, düz akış hücresinde ise konveksiyonel bir dağılma olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 1.9. Reaksiyon hücresi

1.4.3.5. Reaksiyon Hızı

Akışa enjeksiyon sistemleri hız ve zaman açısından en iyi analiz yapabilen sistemlerdendir. Reaksiyon hızı yüksek olan bir analizde dağılma çok fazla olmaz. Fakat reaksiyon hızı yavaş olan bir analizde dağılma fazla olur. Reaksiyon hızı yavaşlayınca kullanılan akış yolu ve reaksiyon hücresi uzunluğunda bir artış olur. Bu da dağılmanın artmasına sebep olur.

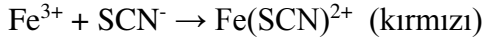
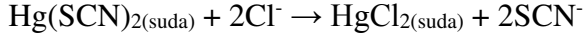
1.4.3.6. Tekrarlanabilirlik

Özel bir yazılımla, bilgisayarla bütün parça ve bağlantılarını kontrolünü yapabilen akışa enjeksiyon sistemlerde; numune ve reaktif noktalara istenildiği zamanlarda erişim mümkün olmakta ve de sistemdeki fiziksel olarak baştan yapılandırılmaya ihtiyaç duyulmadan, numune enjeksiyonunu ayırma ve karıştırma benzer işlemleri zamanında tamamlanmaktadır. Akışa enjeksiyon sistemlerin bu özelliklerinden dolayı, koşulları aynı olan ortamda gerçekleştirilebilen deneylerin analit konsantrasyonuyla oranlı olarak yeniden üretilebilen pikler elde edilmede çok etkilidirler [39].

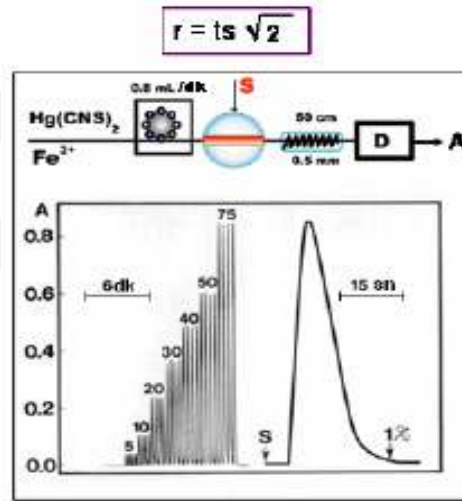
Akışa enjeksiyon sistemini diğer sistemlerden farklı kılan en önemli özelliğinden biri de tekrarlanabilirliğidir. Çünkü akışa enjeksiyon analizi neredeyse % 100 civarında bir tekrarlanabilirliğe sahiptir.

Şekil 1.10'da klorür analizine ait bir akışa enjeksiyon sistemi verilmiştir. Fe (III) iyonun akış hızı dakikada 0,5 mL'dir. Numune ve reaktif 50 cm uzunluğundaki

helezon olan bir reaksiyon hücresi içinden geçirilmektedir; reaktif, burada numune içine difüzenir ve aşağıdaki reaksiyona göre kırmızı renkli bir ürün oluşturur [1,40].



Kullanılan numune miktarları 5 ile 75 mg/L arasındadır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini göstermek için, her bir numune dörder defa enjekte edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 30 µL dir. Böylece saatte yaklaşık olarak 120 tane numune enjekte edilebilir [1].



Şekil 1.10. Tekrarlanabilirlik

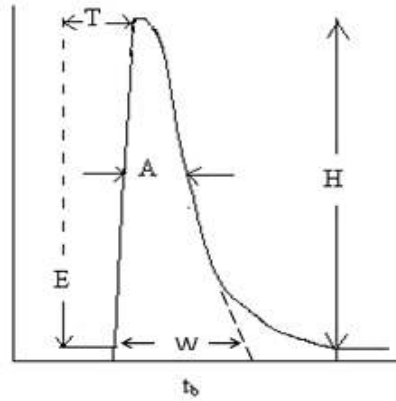
1.4.4. Akışa Enjeksiyon Analizi Tekniği

Akışa Enjeksiyon Analizi tekniği örnek çözeltisinin uygun bir taşıyıcı faz içerisine enjeksiyonunu esas almaktadır. Enjekte edilen örnek dedektöre doğru ilerler. Bu ilerleme sırasında reaktif ile karşılaşır ve kimyasal reaksiyona girerek dedekte edilebilir hal alır. Dedektörde geçici bir pik oluşumu gözlenir. Pik yüksekliği veya alanı derişimle orantılıdır ve bilinen derişimdeki örneklerle karşılaştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılır. Akışa enjeksiyon analizi tekniğinin tam ve düzgün çalışabilen sistem olarak tercih edilmesi için bazı özellikler taşıması gerekir. Bu özellikler şu şekildedir:

1. Kesintisiz sürekli akış,
2. Tekrarlanabilir örnek enjeksiyonu,
3. Örnek bölgesinin kontrollü kısmi dağılması,
4. Tekrarlanabilir işlem zamanlaması,

1.4.5. Akışa Enjeksiyon Analizi Sinyali

Akışa enjeksiyon analizi sistemindeki dedektör geçici olarak pik oluşturur. Bu akışa enjeksiyon analizi piki 2 kinetik sürecin sonucunda oluşmaktadır. Biri, taşıyıcı faz ile örnek bölgesinin dağılmasını kapsayan fiziksel süreç, diğeri ise örnek ve reaktifin karışması sonucunda dedektörde hissedilebilen kimyasal türlerin oluşumunu kapsayan kimyasal süreçtir. Bu süreçler eş zamanlı gerçekleşmektedir ve dedektörün dinamik karakteristikleri ile birlikte akışa enjeksiyon analizi sisteminin cevap eğrisini oluştururlar (Şekil 1.11.)[41]. Şekilde H pik yüksekliği, W pik genişliği, A pik alanı ve T enjeksiyon anından pik maksimumuna kadar geçen süredir.



Şekil 1.11. Akışa enjeksiyon analizi sinyali

Dedektörün enjekte edilen türlere hızlı ve doğrusal bir şekilde cevap verdiği durumlarda pik yüksekliği, pik alanı veya pik genişliği ölçümü arasında herhangi bir fark yoktur.

1.4.6. Akışa Enjeksiyon Analizi İçin Cihaz

En basit akışa enjeksiyon analizi sistemi Şekil 1.12.'de gösterilmektedir. Akışa enjeksiyon analizi sistemini pompa, örnek enjeksiyon bölmesi, reaksiyon kolonu, dedektör ve sinyal kaydedici oluşturmaktadır[41].



Şekil 1.12. Akışa enjeksiyon analizi sisteminin şematik gösterimi (solda) ve resmi (sağda)

Akışa enjeksiyonda kullanılan sistemler enjeksiyon valfler, itme kuvvetin oluşturduğu peristaltik pompa ve bağlantı tüplerden (taşıyıcı kapiler boru) oluşurlar. Tabiki bu sistemler günümüzde çok gelişmiştir. Hassas ve seçici analizin gerçekleştirilebilmesi için önderiştirme ve ayırma işlemlerinin kusursuz olarak gerçekleşmesi için aparatlar da bağlanılmaktadır [42].

1.4.7. Akışa Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları

- 1.Çok kanallı pompa
- 2.Enjeksiyon valfi
- 3.Reaksiyon hücresi
- 4.Valfler
- 5.Fotometrik akış hücresi
- 6.Dedektör

1.4.7.1. Çok kanallı pompa

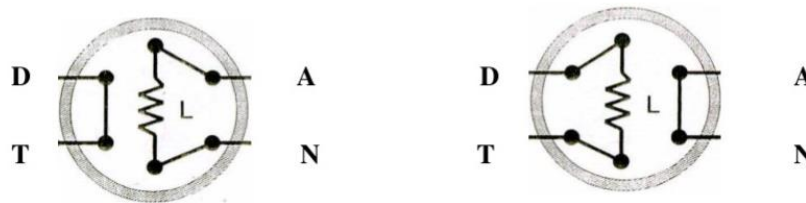
Akışa enjeksiyon sistemlerinde çok kanallı peristaltik pompalar kullanılmaktadır.

1.4.7.2. Akışa Enjeksiyon valfi (HPLC)

Akışa enjeksiyon analizinin köşe taşları olan numune enjeksiyonu metodunun gelişim esnasındaki bileşene çok önem verilmektedir. Akışa enjeksiyonun analizinde kullanılmakta olan enjektörlerin performansları ve çeşitleri yönünden HPLC'deki mevcut olan enjektöre benzemektedirler. Enjeksiyon valfin asıl ana vazifesi, hareket halindeki bir taşıyıcının akışı içinde numune belirgin olarak hacmin kaybolmadan sistemlere girişin sağlanmasıdır. Ancak bu işlem giderek taşıyıcı tüplerle akış yönünün değiştirilmesi ve kolon kullanılarak önderiştirme yapılma gibi başka vazifeler için de geliştirilmişlerdir.

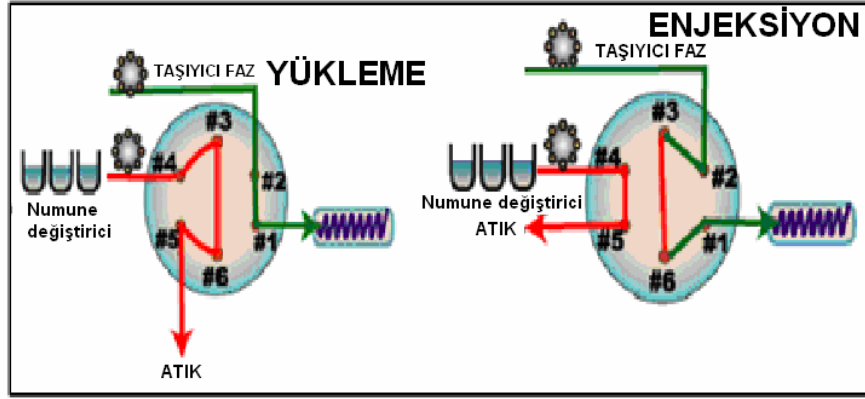
Numune çözeltisi bir puls ya da sıvı damlasını oluşturabilecek tarzda hızlıca enjekte yapılması önem arzeder. Bununla beraber enjeksiyon taşıyıcı akımının düzenin bozmamalıdır.

Akışa enjeksiyon analizinde genel olarak 6 ve 8 uçlu döner valf kullanılırlar. 6 uçlu döner valflerin dizaynı Şekil 1.13’de gösterilmiştir.



Şekil 1.13. 6 uçlu döner valf. N: numune D: dedektör, L:yükleme, , T: tüp, A:atık, girişi

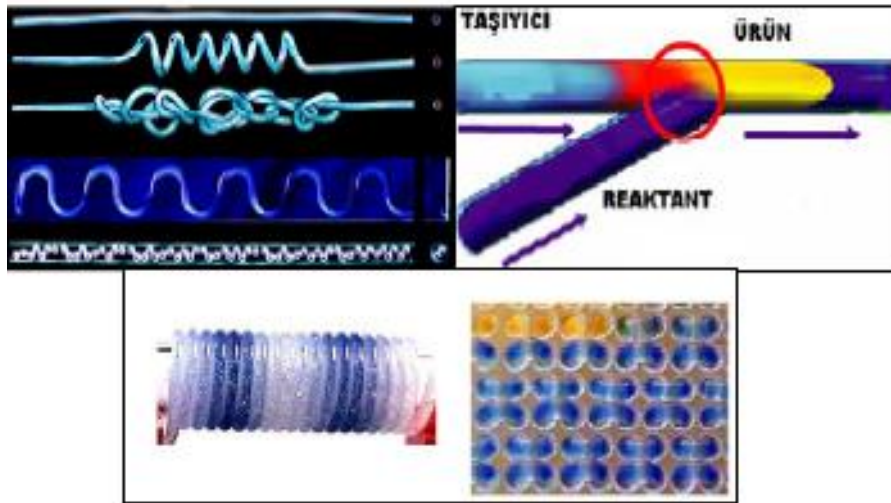
Akışa enjeksiyon analizinin de kullanılan valfler genel de 6 portlu ve iki yolludur. Enjeksiyon valfi Şekil 1.14’de verilmiştir. Yükleme kısmında numune çözeltisi loop kısmına doldurulur. Taşıyıcı faz 2 numaralı bölümden girip 1 numaralı bölümden çıkarak reaksiyon hücresine gitmektedir. Enjeksiyon kısmında ise valfin döndürülmesiyle taşıyıcı faz 2 numaralı bölümden girip 3 numaralı bölümeulaşır. Numune çözeltisi 3 ve 6 numaralı kısmında dolu haldedir.Taşıyıcı faz 6 numaralı bölüme ulaşp 1 numaralı bölüme giderek reaksiyon hücresine gitmektedir (Şekil 1.14.).



Şekil 1.14. Enjeksiyon valfi

1.4.7.3. Reaksiyon hücresi

Akışa enjeksiyon sistemlerinde numunelerin reaktant ile tam olarak reaksiyona girmesi ve akış içinde simetrik bir dağılım oluşturması için çok çeşitli reaksiyon hücreleri kullanılmaktadır. Bu reaksiyon hücreleri düz, helezon şeklinde sarılmış, örülmüş, dalgalanmış ve içine küçük cam parçacıkları konulmuş şekilde olabilmektedir. Reaksiyon hücresinin şekli farklılaştıkça simetrik bir dağılım elde edilir. Bazı durumlarda ise bir noktada karıştırma denilen ve reaktant ile numune çözeltisinin reaksiyon hücresinde değil de akış yolu üzerinde reaksiyona sokulduğu sistemlerde geliştirilmiştir(Şekil 1.15.) [1].



Şekil 1.15. Reaksiyon hücreleri

1.4.8.Akışa Enjeksiyon Analizi Tekniğinin Uygulamaları

Akışa enjeksiyon uygulamaları ilk olarak 1974-1975 yıllarda çalışmalar yapılmaya başlanmış olup, günümüzde akışa enjeksiyon sistemlerin kullanılmasıyla biyolojik ve çevre alanlardaki numunelerle oldukça fazla sayıda çalışmalar yapılmıştır. 1985 yılı sonrası bazı araştırmacılar tarafından yapılan katkılarla akışa enjeksiyon analizi hakkındaki yayınlarda hızla bir artış göstermiştir [43-44-45]. Çevre araştırmalarda önderiştirilmesi yapılmış olan bu literatürler incelendiğinde; %10 Cd, %14 Cu, %14 Pb vb. oranla bu öğeler ilklerde sıralanmaktadır. Deriştirme ve ayırma işlemlerin gerçekleşebilmesinde akışa enjeksiyonla uyumu olan sıvı-sıvı, katı-faz ekstraksiyon yöntemleri uygulanılmıştır. Ayrıca akışa enjeksiyon gaz kromatografisi, indüktif-eşleşmiş plazma, atomik absorpsiyon ve likit vb. gösteren cihazlarla mikrodalga ve ultrasonik gibi yakma teknikleri için yöntemler üretilmiştir.

Akışa enjeksiyon analizi tekniğinin uygulamalarının yaklaşık üçte birlik kısmını kirlilik oluşturan maddelerin tayini oluşturmaktadır. Ayrıca, akışa enjeksiyon analizi titrasyonlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır[41, 46-47].

Tablo 1.3.'de Mn, Ni, Cu, Co, Pb ve Cd elementleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile on-line tayini için yapılmış olan çalışmalardan örnekler verilmiştir. Yapılan çalışmalarda farklı katı faz destek malzemesinin eser elementlerin on-line akışa enjeksiyon sistemlerinde kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgiler ve örnek çalışmalar verilmiştir.

Tablo 1.3. On-line akışa enjeksiyon yöntemi ile yapılmış olan çalışmalardan örnekler [48]

Katı Destek	İmmobilize Ligand	Element	Gözlene-bilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme Faktörü	Literatür No
Stiren divilbenzen	(S)-2-[hidroksi-bis-(4-vinil-fenil)metil]-prolidin-1-karboksilik asit etil ester	Cu	1,1 (Cu) 0,93 (Cu)	21 43	[49]
Amberlit XAD-2	2-[2'-(6-metil-benzotiyazol)]-4-aminofenol (Me-BTAP)	Co, Cu, Ni	0,34(Co), 0,87(Cu), 0,81(Ni)	30(Co), 30(Cu), 24 (Ni)	[50]
Amberlit XAD-2	2-(2-benzotiyazol)-2- <i>p</i> - krezol (BTAC)	Pb	3,7	27	[51]
Amberlit XAD-4	3,4-dihidroksibenz oik asit	Cu, Ni	2,3 (Cu), 7,8 (Ni)	22 (Cu), 12(Ni)	[52]
Amberlit XAD-2	Kromotropik asit	Cd	0,4	21	[53]
Klorometil polistiren	1-fenil-1,2-propandion-2-oksim tiyosemikarbaz on (PPDOT)	Cu	0,56	41	[54]
Amberlit XAD-2	Pirokatekol	Cd, Co, Cu, Ni	0,31(Cd), 0,32(Co), 0,39(Cu), 1,64(Ni)	39(Cd), 69 (Co), 36 (Cu), 41 (Ni)	[55]
Kromosorb 105	-	Co	2,5	50	[56]
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	Cu, Cd, Co	1,4 (Cu), 0,2(Cd), 1,4(Co)	21,3(Cu), 23,1(Cd), 16,6(Co)	[57]
Kitosan biyopolimer	5-sülfonik asit 8-hidroksikinolin	Cu, Cd	0,3(Cu), 0,2(Cd)	19,1(Cu), 13,9(Cd)	[58]
Silika jel	Ditizon	Cu	0,2	42,6	[59]
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs)	-	Pb	2,6	44,2	[60]
Selüloz mikrofiber	N,N'-bis(2-aminoetil)-1,2-etandiamin	Cd	0,069	26	[61]
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ / TiO ₂	-	Cu	0,5	49	[62]

Kitosan biyopolimer	8-hidroksikinolin	Cd, Cu	0,1(Cd), 0,4(Cu)	24 (Cd), 25 (Cu)	[63]
Amberlit XAD-2	3,4-dihidroksibenz oik asit	Cu	0,27	33	[64]
Amberlit XAD-2	2-aminotiyofenol	Cd, Cu	0,14(Cd), 0,54(Cu)	74 (Cd), 35(Cu)	[65]
Kitosan biyopolimer	8-hidroksikinolin	Pb	1,7	-	[66]
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	-	Cd	0,19	18,4	[67]
Silika jel	3-(1-imidazol)propil	Cu	0,4; 0,2	20-36, 36- 42	[68]
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs)	-	Cu, Mn, Pb	0,59(Cu), 0,28(Mn), 1,0(Pb)	20,3(Cu), 20,6(Mn), 15,4(Pb)	[69]
Alümina destekli çok duvarlı karbon nanotüp (Al ₂ O ₃ /MWCT)	-	Ni	4,1	20,9	[70]
Çok duvarlı karbon nanotüp	-	Cd, Cu	0,3(Cd), 0,11(Cu)	24(Cd), 25(Cu)	[71]
Poliüretan köpüğü	Pirokatekol	Co, Cu, Ni	0,5(Co), 0,4(Cu), 0,6(Ni)	55 Co), 42(Cu), 54(Ni)	[72]
Silika jel	2-aminotiyazol	Cd	0,38	51	[73]
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	Cu, Cd	0,4 (Cu), 0,1 (Cd)	34,2 (Cu), 33(Cd)	[74]
Poliüretan köpüğü	Kromotropik asit	Co, Ni	0,43(Co), 0,52(Ni)	57 (Co), 59(Ni)	[75]
Kitosan+ponza	-	Cd	1,644	31	

Literatürde birkaç akışa enjeksiyon analizi uygulaması tanımlanmıştır [76].

1.4.9. Akışa enjeksiyon analizlerinin (FIA) avantajları

Akışa enjeksiyon analizler kimyasal analizlerin basitleştirilmesinde oldukça başarılı olmuştur. Bu başarının başlıca sebepleri, geleneksel manuel teknikler üzerinde FIA'nın şu avantajlara sahip olmasıdır.

- Otomasyon nedeniyle düşük işçilik maliyeti,
- Basitlik ve düşük maliyetli enstrümantasyon,

- Yüksek numune verme hızı,
- Numune hazırlama ve dedeksiyonda otomasyon,
- Mekaniksel performans nedeniyle yüksek hassasiyet.

1.5. Kadmiyumun Önderiştirilmesinde Kullanılan Adsorbanlar

Kadmiyumun önderiştirilmesinde kitosan, ponza amberlit XAD7 gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır.

1.5.1. Ponza

Ponza, boşluklu, süngerimsi yapıya sahiptir. Fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, camsı volkanik bir kayadır. Oluşumu sırasında bünyedeki gazların ani olarak büneyi terk etmesi ve ani soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir.

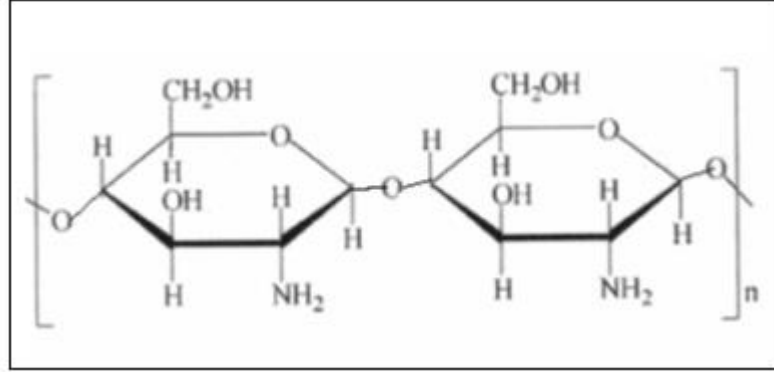
Sertliği mohs skalasına göre 5-6'dır. Kimyasal olarak % 75'e varan silis içeriği bulunabilmektedir. Ponzanın genel kimyasal bileşimi ; % 60-75 SiO₂, % 13-17 Al₂O₃ , % 1-3 Fe₂O₃ , % 1-2 CaO, % 7-8 Na₂O - K₂O ve eser miktarda TiO₂ ve SO₃'den oluşmaktadır.

İki tür ponza oluşumu mevcuttur: Bunlar asidik ponza ve bazik ponzadır. Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan türü asidik ponzadır. Açık renktedir. Asidik karakterli ponzalarda silis oranı daha yüksek olup, inşaat sektöründe yaygın kullanılır. Diğer taraftan bazik karakterli ponzalar da alüminyum, demir, kalsiyum ve magnezyum bileşenleri daha yüksek oranda bulunması nedeniyle diğer endüstriyel alanlarda kullanılır [77]. Günümüzde yaygın olarak kullanımı aşağıda verilmiştir;

- Tarım ilaçları ve kibrit sanayiinde taşıyıcı olarak,
- Gübre sanayiinde gübrenin topaklaşmasının önlenmesinde antikek maddesi olarak,
- Dişmacunlarında ve dişçilikte parlatma tozu olarak,
- Birçok sektörde absorban malzeme olarak,
- Temizlik ve deterjan sanayiinde katkı malzemesi olarak,
- Özel tip boyalarda (akustik ve yalıtımlı boyalarda, pürüzlü duvar kaplamalarında, trafik boyalarında, kaymaz tip boyalarda) katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [78].

1.5.2. Kitosan

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polisakkarit olan kitosan, kitinin deasetillenmiş formudur. Kitin, esas olarak poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-asetamid-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-Dglukopiranoz}]$ yapısında iken kitosan poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-Dglukopiranoz}]$ yapısındadır [3, 6]. Kitosan ilk olarak 1859 yılında Rouget tarafından kitinin derişik potasyum hidroksit ile kaynatılması sonucunda elde edilmiştir .



Şekil 1.16. Kitosan polimeri

Kitosan yengeç, karides, ıstakoz gibi kabuklu deniz ürünlerinin dış iskeletlerinde, küf ve maya gibi mikroorganizmaların hücre duvarlarında doğal olarak bulunur.

Kitosanın sağlık açısından güvenilir, biyo-uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir nitelikte, antimikrobiyal ve antioksidan özellikte, iyi bir bariyer ve film oluşturma özelliğine sahip olması gıda endüstrisinde yenilebilir film olarak kullanımına olanak sunmaktadır. Özellikle de meyve ve sebzeler gibi solunum hızı yüksek materyallerin kaplanması etkili olduğu belirlenmiştir [79].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Kadmiyum(II) tayinleri Varian 220 FS AAS markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Hava/asetilen alevi tercih edilmiştir.

Akışa Enjeksiyon Sistemi: Heidolph PD 5201 markalı peristaltik pompa sistemi kullanılmıştır.

Analitik terazi: 0,0001 g duyarlılıktaki Sartorius GC803S-0CE analitik terazide tartılmıştır.

pH metre: Inolab WTW series markalı pH metre kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Sherwood Scientific markalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: MILLIPORE markalı cihaz kullanılmıştır.

İnkübatör: GLF markalı inkübatör de yapılmıştır.

Etüv: 200°C ye kadar ısıtılabilen nüve EN 400 markalı etüv kullanıldı.

Buzdolabı: ALTUS AL366 markalı buzdolabı kullanıldı.

Ultrasonik Banyo: Elma TRANSSONIC DIGITAL S markalı banyo kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasallar	Firma - Safılıkları
Kitosan	SIGMA-ALDRICH (
Silika Jel	SIGMA-ALDRICH
EDTA(Etilendiamin tetraasetik asit)	SIGMA-ALDRICH
Epiklorohidrin (ECH)	SIGMA-ALDRICH
Sodyum Hidroksit	SIGMA-ALDRICH
Sodyum trifosfat pentabazik (TPP)	SIGMA-ALDRICH
Hidroklorikasit (HCl)	Merck
Bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	Merck
Sodyum Bor Hidrür (NaBH_4)	Merck
Asetik asit (CH_3COOH)	Merck
Fosforik asit (H_3PO_4)	Merck
Glutaraldehit (GLA)	SIGMA-ALDRICH

2.2. Reaktif

Bu çalışma boyunca kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Tüm reaktif çözeltiler için deiyonize su kullanıldı. Tüm cam kaplar, herhangi bir kirlilik ve kontaminasyonun giderilmesi için % 10 nitrik aside batırılmış ve daha sonra damıtılmış su ile durulanmıştır.

- Kitosan, ponza, $\text{CdN}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ECH, NaBH_4 , TPP, EDTA, NaOH, HCl, HNO_3 (Merck)
- Tampon 0,1 M HCl, 0,05 M CH_3COOH / NaOH, H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} , NH_4Cl / NH_3

2.3. Minikolonun Doldurulacağı Adsorbanın Hazırlanması

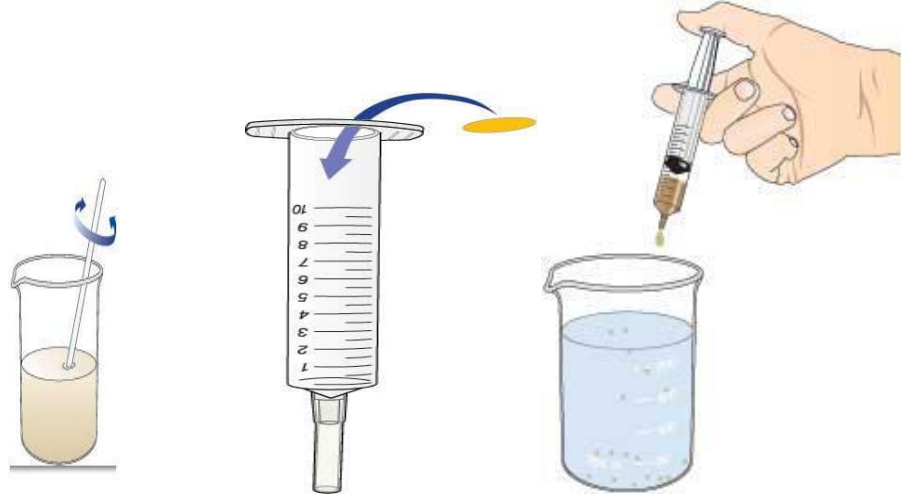
- 100 mL % 2 'lik (a/a) asetik asit (2 mL) çözeltisi içerisinde %2' lik kitosan (2.0000 g) hassas olarak tartılıp ilave edildi. Hazırlanan karışım homojen olana kadar yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Amberlite ve toz amberlitten 0,2000 g tartılıp boş kitosanların üzerine ilave edildi 20 dakika karıştırıcı da karıştırıldı.
- Boş kitosan ayrıca aynı işlemlerle ponza, şişirilmiş amberlit ile modifiye edilerek değişik adsorbanlar elde edildi.
- pH' ı 8,2 ayarlanan soğutulmuş TPP çözeltisi (sodyum trifosfat pentabazik) 8,0000 g TPP 400 mL saf suda çözüldü ve hacim çizgine kadar tamamlandı. pH 8,2 'ye getirildi. Buzdolabında bekletildi.
- TPP üzerine enjektör yardımıyla sıkılarak hazırlanan karışıma boncuk şekli verildi. 3-4 saat karıştırıcı da karıştırıldı. Karışım sonrası sentezlenen boncuklar saf sudan geçirildi.
- ECH çözeltisi (100 mL 2 M NaOH çözeltisi + 5 mL ECH + 0,2660 g NaBH₄ karışımı hazırlandı. Topaklanma olmaması için ultrasonik banyoda (1-2 saat) çapraz bağlandı. Sentezlenen boncuklar karıştırıcıdan alındı. Hazırlanan ECH çözeltisine eklendi. Kitosan boncuklar, 37°C 140 mL/ min'de 1 saat GLA veya 37°C 'de 140 mL/ min'de 2 saat inkübatörde bekletildi,dekante edildikten sonra saf suyla yıkandı. Son olarak 55°C 'de etüve alınarak kurutuldu. Desikatörde bekletildi (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Yaş Kitosan boncuklar



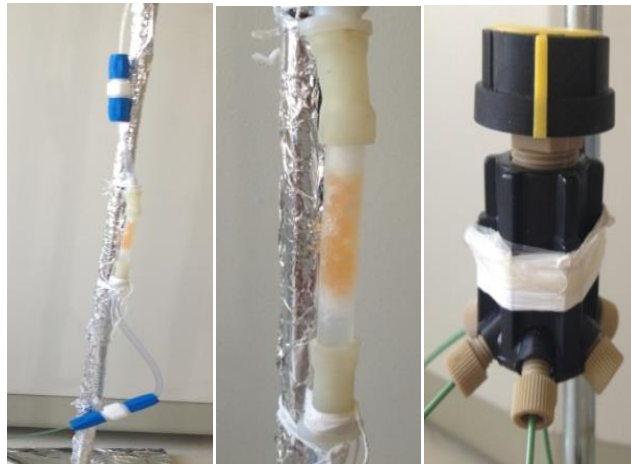
Şekil 2.2. Kuru Kitosan



Şekil 2.3.Çözeltilerin hazırlanma aşaması görüntüsü

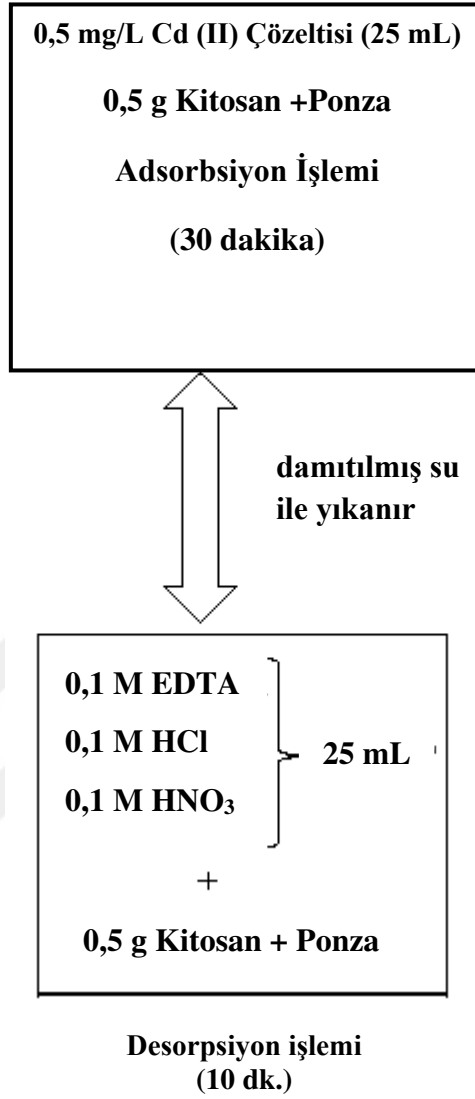
2.4. Mini Kolonun Hazırlanışı

Mini kolon için çapı 5 mm ve uzunluğu 5 cm olan polipropilen tüp kullanılmıştır. Tüp 3 cm uzunluğunda adsorbanla doldurulmuştur. Adsorbanın kenarlarına cam yünü kullanılmıştır. Böylece adsorbanın sabit durması sağlanmıştır. Yapılan adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri sonucunda kolon dolgu maddesi olarak kitosan+ponza seçilmiştir ve kolon kitosan-ponza ile doldurulmuştur. Mini kolon içerisine desikatörde muhafaza edilen kitosan+ponza boncuklardan yaklaşık olarak $0,0020 \pm 0.0001$ g konuldu (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Mini kolon hazırlama görüntüsü

Batch Yöntemi Prosedürü



2.5.Kullanılan Stok ve Ara Stokların Hazırlanışı

Cd (II) çözeltisi (1000 mg/L) : 0,2740 ± 0,0004 g CdN₂O₄.4H₂O tartılarak, bir miktar suda çözöldü, hacmi saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Standartlar hazırlanmadan önce analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Kadmiyum için 1000ppm (mg/L)'lik stok çözeltisinden 100,0 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ara stok çözeltisinden; 5-10-15-20-25 mg/L'lik kadmiyum standartları hazırlanmıştır. Ara standart çözeltiler her gün taze hazırlanmıştır.

2.5.1.Adsorpsiyon Çalışmaları

20 mg/L'lik 25 mL'lik kadmiyum çözeltisinin üzerine $0,5000 \pm 0.0002$ g adsorban eklendi. 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, dekantasyon ile ayrılmıştır. Dekantat AAS de ölçümü yapılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için her boncuk türünden 2 paralel olarak çalışılmıştır.

2.5.2.Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorbe edilmiş kitosan, kitosan+toz amberlite, kitosan+ponza, kitosan+şişirilmiş amberlit boncukları saf suyla yıkanmıştır. Yıkandıktan sonra, 25 mL'lik transfer pipeti ile 0,1 M EDTA, 0,1 M HNO₃ 100 mL'lik beher içerisinde ilave edilmiştir. 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, dekantasyon ile süzölmüştür. Süzöntünün AAS de ölçümü yapılmıştır.

Adsorbanın tekrarlanabilirliğini ölçmek için adsorbsiyon ve desorpsiyon işlemleri tekrarlanarak en iyi adsorbana karar verilmiştir.

Sonuç olarak, en iyi sonucu veren kitosan-ponza-ECH boncukları akışa enjeksiyon analizinde mini kolon dolgu materyali olarak kullanılacak adsorban seçildi.

Ön denemelerde seçilen en iyi adsorban için % Adsorpsiyon ve % Desorpsiyon değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\%D = \frac{\text{desorplan metal iyonu miktarı}}{\text{adsorplanan metal iyonu miktarı}} \times 100 \quad (4.2)$$

C_i = Başlangıçtaki Cd Miktarı (mg)

C_e = Çözeltide Kalan Cd Miktarı (mg)

Elde edilen sonuçlar kitosan-toz amberlit, kitosan+-şişirilmiş amberlit, kitosan, kitosan-ponza boncukları için Tablo2.2.'de verilmiştir.

Tablo2.2 Boncuklar için elde edilen sonuçlar

	%A	%D Nitrik asit	%D EDTA
Kitosan-toz amberlit	62	50	75,7
Kitosan-şişirilmiş amberlit	48,6	90	63
Kitosan	80,6	51,17	51,17
Kitosan-ponza	83,4	70,62	80,6

Kitosan -Ponza boncuklarının tekrar kullanılabilirlik için elde edilen sonuçlar Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Kitosan-Ponza boncuklarının tekrar kullanılabilirlik için elde edilen sonuçlar

Kitosan- ponza	%A	%D EDTA
1.işlem	59,565	71,619
2.işlem	82,360	64,758
3.işlem	66,895	81,934
4.işlem	73,795	81,197

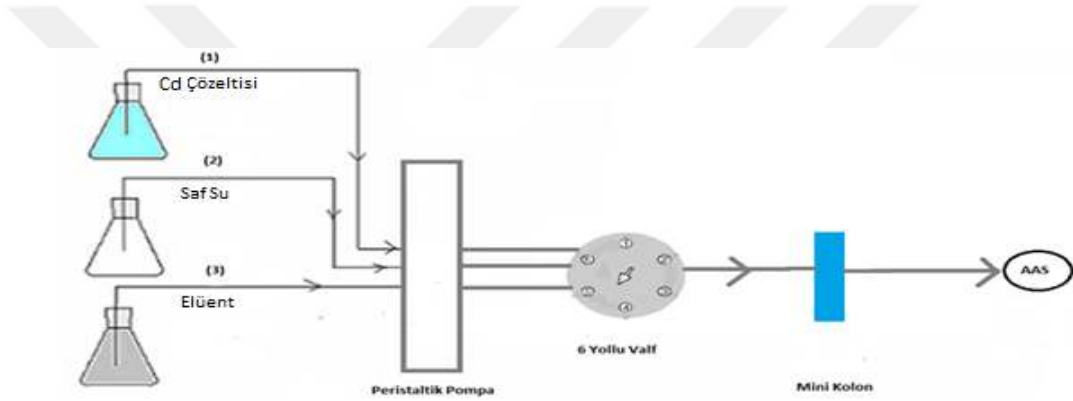
Batch çalışma sonuçları dikkate alınarak çalışmamızda; kitosan mini kolon dolgu maddesi olarak kullanarak, sulu çözeltilerde eser düzeyde bulunan kadmiyum alevli AAS ile tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayanan bir önderiştirme yöntemi geliştirildi.

Geliştirilen yöntemde pH, elüent türü, akış hızı, örnek yükleme zamanı, matriks iyon etkisi gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Yöntemin analitik parametreleri hesaplanmıştır.

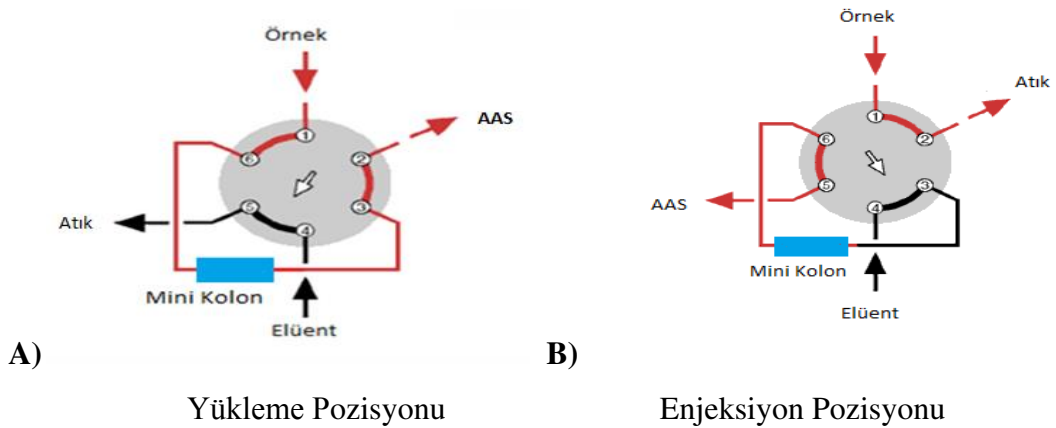
2.6. Akışa Enjeksiyon Sistemi Prosedürü

Geliştirilmiş olan zenginleştirilme tekniğinde, kadmiyum çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla düzeneğe gönderilerek kolondan geçirilmiştir. Arka taraftan arkasından altı yollu valf yıkamak için saf suyun hat kısmına çevrildikten sonra 30 saniye kolondan saf su geçirmiştir. Yıkama işlemi tamamladıktan sonra altı çıkışlı valf bu defa da elüentin bulunmuş olduğu üçüncü çıkış yoluna döndürülerek kolon içinden az bir süre elüent geçişinin sağlanarak AAS sinyali okunmuş olacaktır.

Kullanılmış olan akışa enjeksiyon tekniği Şekil 2.5 'de şematik görünümü gösterilmiştir. Altı çıkışlı valfa ait pozisyonlar Şekil 2.6 'da verilmiştir.



Şekil 2.5. Akışa enjeksiyon sistemi akış şeması



Şekil 2.6.(A) Altı yol valfa ait yükleme şekli (B) Altı yol valfa ait enjeksiyon şekli

2.6.1. Örnek Yükleme Süresinin Optimizasyonu

Kitosan-ponza boncuk dolgulu kolon için gerçekleştirilen çalışmalarda sistem önce 30 saniye saf sudan geçirildi. Sonra 50 µg/L Cd (II) çözeltisi 1-2-3 dakika sisteme gönderilerek kolondan geçirildi. Daha sonra elüentin bulunduğu çözelti geçirilerek AAS de sinyaller okundu. Sonuçlar şekildeki gibi verilmiştir (Şekil 3.1).

2.6.2. Akış Hızı

Örnek akış hızı Cd (II) iyonlarının tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ama aynı zamanda aşırı süre kaybından da kaçınacak kadar hızlı olmalıdır. Bu nedenle akış hızlarının geri kazanmaya olan etkisi araştırılmıştır. Bu nedenle 200 µg/L 'lik Cd (II) çözeltisi akış hızını belirlemek için 0,1 M EDTA ile elüe edilmiştir. Dakikada 0,13-0,27-0,41-0,54 mL kadmiyum çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.2 'de verilmiştir.

2.6.3. Elüent Türü Optimizasyonu

Uygun derişimde hazırlanan Cd (II) çözeltisi belirlenen optimum sürede (2 dakika) kolondan geçirildi. Daha sonra uygun elüenti seçmek için 0,1M EDTA(3,7200 g EDTA hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve 100mL' ye saf su ile tamamlandı), 0,1M HNO₃(Yoğunluğu 1.39 g/cm³ %65 lik nitrik asit 100 mL' ye saf suyla tamamlandı.),0,1 HCl (Yoğunluğu 1.189 g/cm³ %37'lik hidroklorik asit çözeltisinin 0,83 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak saf su ile tamamlandı.) çözeltileri kolondan geçirildi ve AAS de sinyal değeri okundu. Sonuçlar Şekil 3.3 'de verilmiştir.

2.6.4. pH Optimizasyonu

Cd(II) iyonlarının kitosan-ponza dolgulu kolon ile deriştirilmesi ve geri kazanma değerine pH'ın etkisi incelendi. pH 3,0-pH 8,0 aralığında tampon özeltiiler hazırlandı.

Tampon özeltiilerin Hazırlanışı

•pH 3,0 tamponu:%85'lik o-H₃PO₄ 'den135,0 µL; 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış balon joje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

•pH 4,0 tamponu:15,4 g CH₃COONH₄ suda çözölmüş, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek balonjoje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

•pH 5,0 tamponu:15,4 g CH₃COONH₄ suda çözölmüş, üzerine 8,0 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek balonjoje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

•pH 6,0 tamponu: 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözölmüş, üzerine 500,0 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek balonjoje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

•pH 7,0 tamponu:1,244 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 1,067 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözölmüş, balonjoje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

•pH 8,0 tamponu:1,07 g NH₄Cl suda çözölmüş, üzerine 78,0 µL 14,7 M NH₃ilave edilerek balonjoje saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

Her bir pH için AAS de sinyaller okundu. Sonuçlar Şekil 3.4'de verilmiştir.

2.6.5.Matriks İyonlarının Etkisi

AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünölen Na⁺,Ca²⁺,Mn²⁺,Pb²⁺,NH₄⁺, Al³⁺, Zn²⁺ eser metallerin analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Bu türler model özeltiilere 100 kat fazla olacak şekilde eklendi ve uygun pH değerine ayarlandı. Kitosan-ponza dolgulu kolondan 10 mL/dk 'da 2 dakika boyunca geçirildi. Sonuçlar tablo 3.1'te verilmiştir.

2.6.6. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Hazırlanan 50-100-150-200-250 µg/L'lik standart Cd (II) çözeltilerin geliştirilen yeni önderiştirme yöntemi ile absorbansları ölçülerek, kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Numunedeki Cd (II) iyonlarının absorbansı ölçülmüş, elde edilen absorbansa karşılık gelen Cd (II) iyonu konsantrasyonu kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Farklı zamanlarda yapılan deneylerde her bir deneyden önce ayrı bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon grafiklerine örnek olarak şekil 3.5'de verilmiştir.

Gözlenebilme sınırının (G.S.) tayini için 5 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Sonuçlar aşağıda verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3xS_{kör}}{m}$$

$$LOQ = \frac{10xS_{kör}}{m}$$

$$S_m = \bar{S}_{kör} + 3 \cdot S_{kör}$$

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{kör}}{m}$$

$\bar{S}_{kör}$: Kör sinyallerin ortalaması

$S_{kör}$: Kör standart sapma

S_m : En küçük analit sinyali

C_m : En küçük analit derişimi

m : Eğim

LOD :Algılama Sınırı (Limit of Detection)

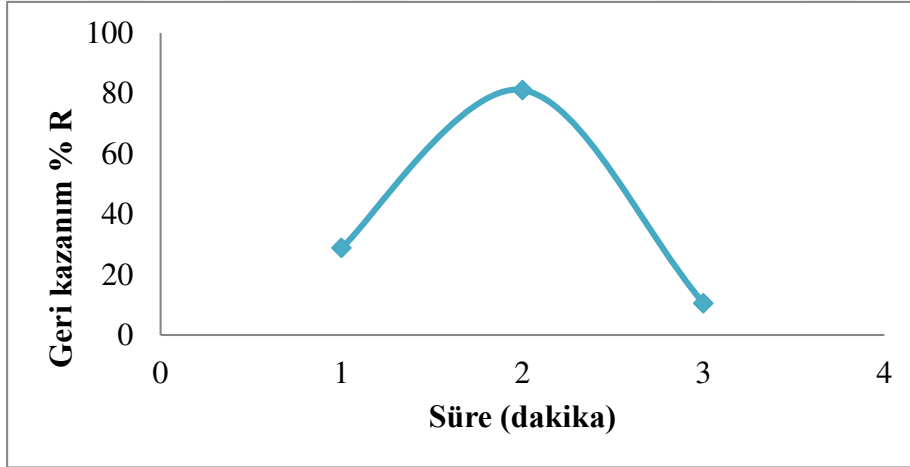
LOQ :Kantitatif Ölçme Sınırı (Limit of Quantitative Measurement)

3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Cd (II) tayini için önderiştirme adsorbanı olarak kitosan, amberlite-kitosan ,ponza-kitosan, şişirilmiş amberlit XAD7-kitosan gibi kompozit polimerler kullanıldı. Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının optimizasyonu kesikli çalışmalarla yapıldı. En yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri kitosan-ponza boncukları kullanılarak elde edildi (Adsorpsiyon:%83.4; desorpsiyon:%80.6). Cd (II) iyonları kolondan 0.1 M EDTA ile elüe edildi ve Cd (II) iyonlarının belirlenmesi için alevli AAS kullanılarak yapıldı. Optimum deney koşulları (örnek yükleme süreoptimizasyonu, akış hızı, elüent türü optimizasyonu, pH optimazyonu, matriks iyonların etkisi) da araştırılmıştır.

3.1.Örnek Yükleme Süresinin Optimizasyonu

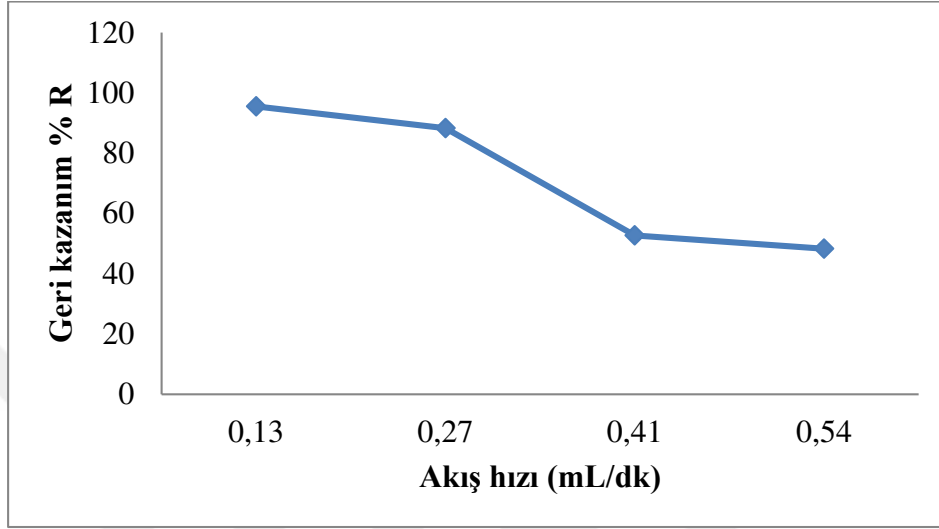
Bölüm 2.6.1.'de anlatıldığı gibi örnek yükleme süresinin optimizasyonu için çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Kadmiyum (II) için kitosan-ponza dolgulu kolona yükleme yapmak için en uygun süre 2 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Kitosan-Ponza dolgulu kolon için örnek yükleme süresi

3.2. Akış Hızı

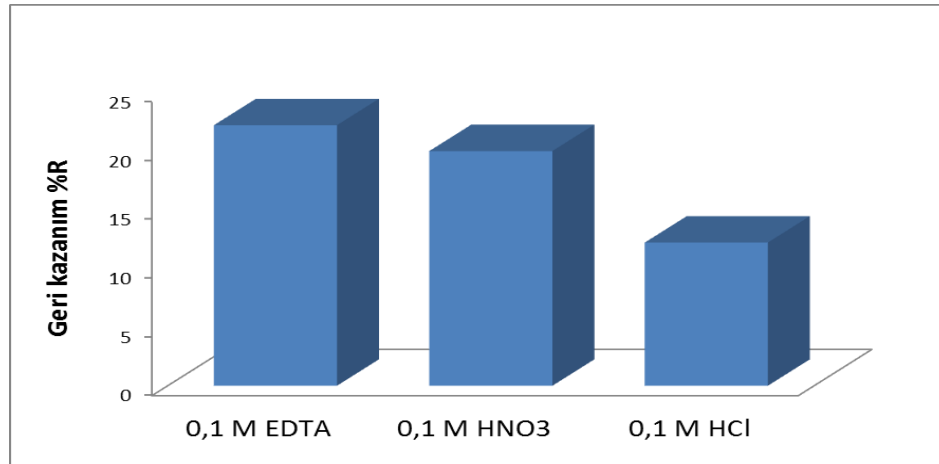
Bölüm 2.6.2.'de anlatıldığı gibi örnek akış hızı optimizasyonu için çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Kadmiyum(II) için kitosan-ponza dolgulu kolona yükleme yapmak için en uygun akış hızı 0,13 mL/dk 10 rpm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Akış hızı etkisi

3.3. Elüent Türü Optimizasyonu

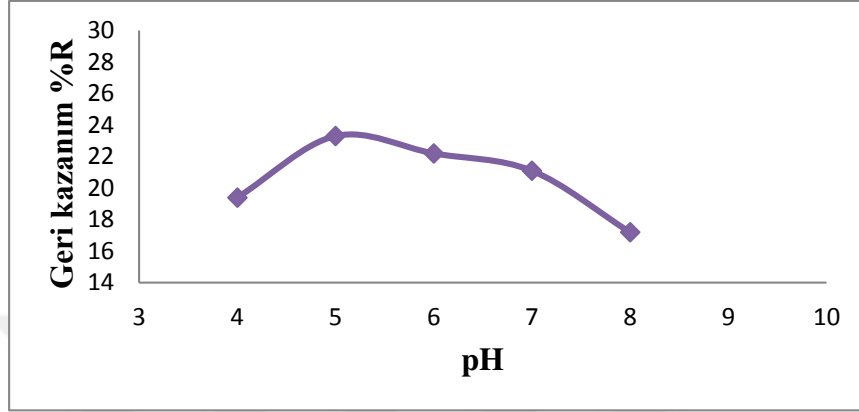
Bölüm 2.6.3.'de anlatıldığı gibi örnek elüent türü optimizasyonu için çalışmalar yapılmış, sonuçlar Şekil 3.3'de verilmiştir. Kadmiyum (II) için kitosan-ponza dolgulu kolona yükleme yapmak için en uygun elüent olarak EDTA seçildi.



Şekil 3.3. Elüent türü ve konsantrasyonun etkisi

3.4. pH Optimizasyonu

Bölüm 2.6.4.'de anlatıldığı gibi örnek pH optimizasyonu için çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.4.'de verilmiştir. Kadmiyum (II) için kitosan-ponza dolgulu kolona yükleme yapmak için en uygun pH 5.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. pH'ın etkisi

3.5. Matriks İyonlarının Etkisi

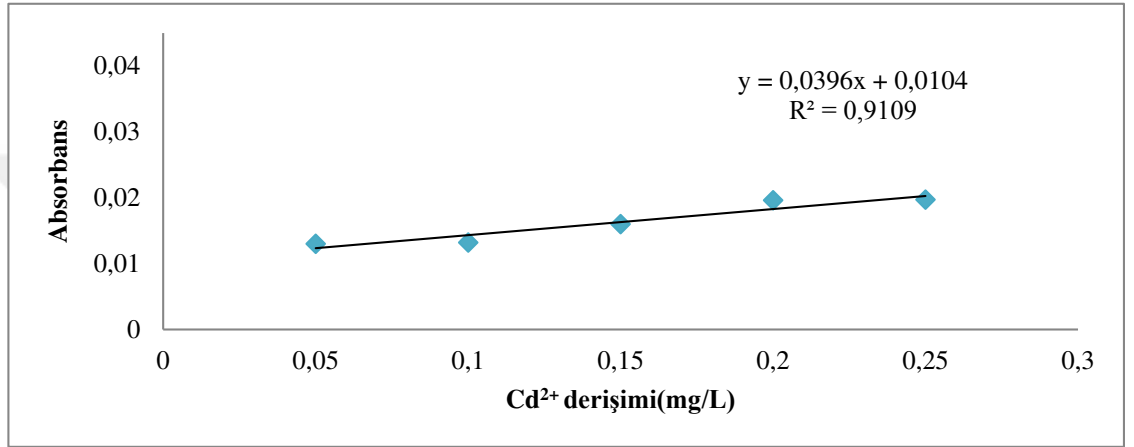
Bölüm 2.6.5.'de anlatıldığı gibi örnek matriks iyonlarının etkisi için çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.1.'de gösterilmiştir

Tablo 3.1. Çözeltilere eklenen iyonlar ve Cd²⁺ geri kazanımı

İyon	Konsantrasyon(µg/L)	Eklendiği madde	Geri Kazanım, (%R)
			Cd ²⁺
Na ⁺	200,0	NaCl	35± 1
Ca ²⁺	200,0	CaCl ₂ .2H ₂ O	45 ± 1
Mn ²⁺	200,0	MnSO ₄ .H ₂ O	65 ± 1
Pb ²⁺	200,0	Pb(NO ₃) ₂	21 ± 1
NH ₄ ⁺	200,0	NH ₄ Cl	35± 1
Al ³⁺	200,0	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	41± 1
Zn ²⁺	200,0	ZnSO ₄ .7H ₂ O	64± 1

3.6. Kalibrasyon Eğrisi ve Analitik Özellikler

Tayin edilen analitin gözlenebilme sınır değeri $Sm = \bar{S}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r}$ hesaplanmıştır. Cd (II) iyonun gözlenebilme sınırı 0,0016 mg/L olarak bulunmuştur. Algılama sınırı (LOD) 0,0016 mg/L, Kantitatif ölçme sınırı (LOQ) 0,031 mg/L olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.5’de verilmiştir.

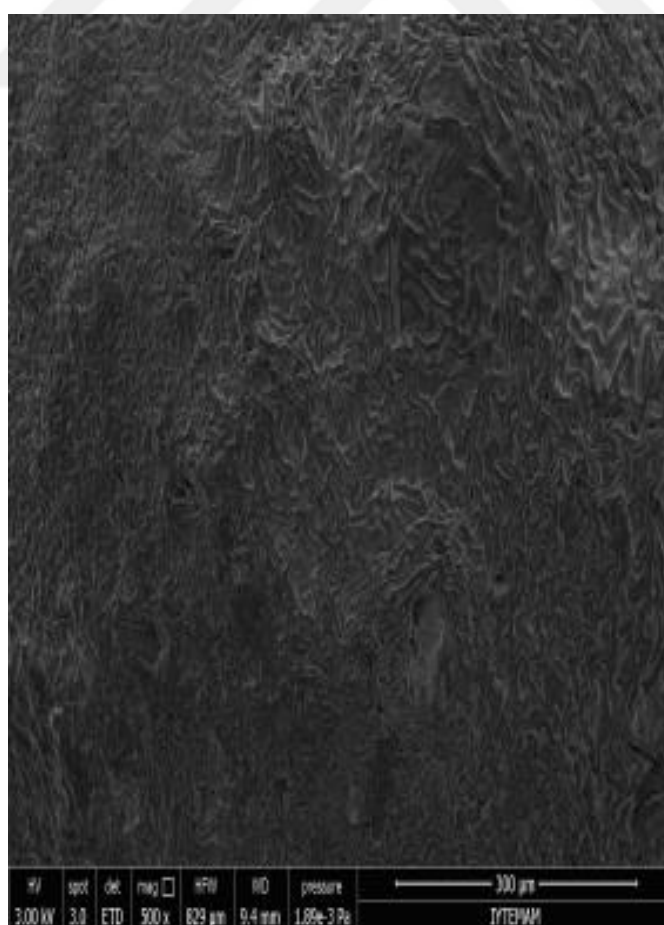
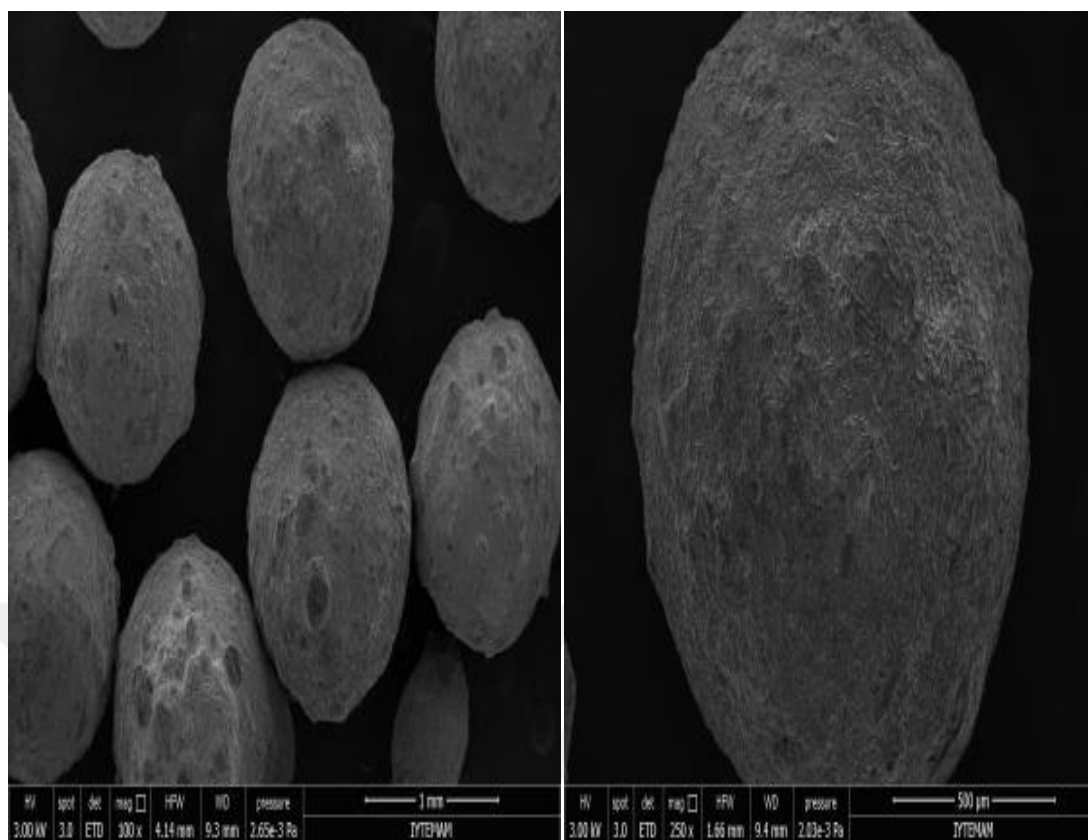


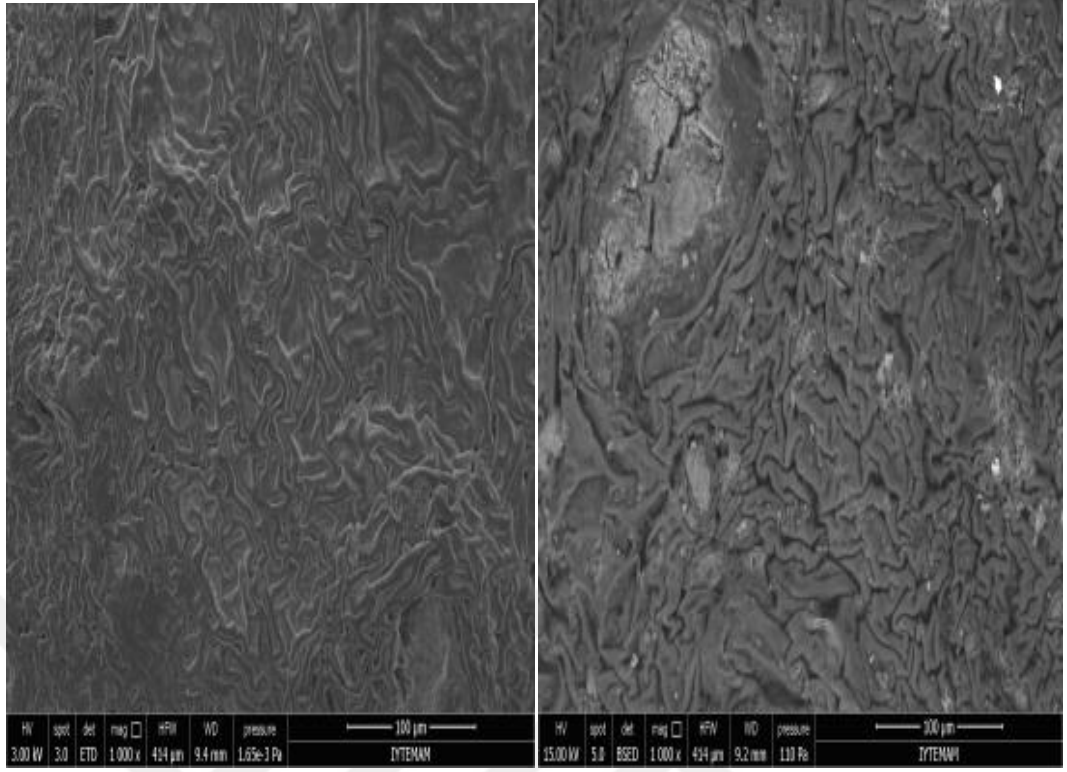
Şekil 3.5. Cd (II)'nin kalibrasyon eğrisi

3.7. Adsorbanın Karakterizasyon

Sem Görüntüsü

Çalışmalarda mini kolon dolgu materyali olarak kullanılmak üzere sentezlenen kitosan+ponza boncukların taramalı elektron mikroskobunda görüntüleri alınmıştır. Sırasıyla 1mm, 500µm, 300µm ve 100µm olmak üzere dört farklı büyütmede görüntüler alınmıştır (Şekil 3.6.).





Şekil 3.6. İşlem görmemiş Kitosan – Ponza boncukları görüntüsü

4.SONUÇ

Bu çalışmada, kitosan-ponza boncukları, sulu çözeltiden Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak hazırlanmıştır. Cd mini kolonda önderişim için optimum koşullar incelenmiştir. Tarif edilen metot, Cd(II)'nin önderişimi ve belirlenmesi için başarıyla kullanılmıştır.

Kadmiyumun mini kolonda önderiştirilmesi için örnek yükleme süresi incelendiğinde, Şekil 3.1'de görülen sonuçlara göre kitosan-ponza dolgulu kolonda en uygun süre 2 dk olarak belirlenmiştir.

Kadmiyumun mini kolonda önderiştirilmesi için örnek akış hızı incelendiğinde, şekil 3.2'de görüldüğü gibi en uygun akış hızı 0,13 mL/dk 10 rpm olarak belirlenmiştir.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi Kitosan-ponza dolgulu mini kolonda önderiştirilen kadmiyumun kolondan elüsyonu için en uygun elüentin EDTA olduğu belirlenmiştir.

Kadmiyumun mini kolonda önderiştirilmesi için pH'ın etkisi araştırıldığında pH 5.0'in Cd (II) iyonları için en yüksek adsorpsiyona sahip olduğu Şekil 3.4.'den görülmektedir.

Kadmiyumun mini kolonda önderiştirilmesi için matriks etkisi incelendiğinde kurşun ve çinko iyonlarının kadmiyum iyonlarının önderiştirilmesi için geri kazanım değerlerini azalttığı gözlenmiştir.

Geliştirilen bu yöntemin analitik performansı incelendiğinde Cd (II) iyonun gözlenebilme sınırı 0,0016 mg/L olarak bulunmuştur. Algılama sınırı (LOD) 0,0016 mg/L, Kantitatif ölçme sınırı (LOQ) 0,031 mg/L olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de verilmiştir.

Adsorban olarak kitosan-ponza boncukların kullanımı çeşitli avantajlara sahiptir; kolayca bulunur ve adsorpsiyon özelliklerini değiştirmeden uzun süre kullanılabilir. Sonuç olarak, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik tayinleri öncesinde Cd (II) iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir önderişim yöntemi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Ruzicka, J., Hansen, E., H., 1998, "Flow Injection Analysis" -Second Edition- Awiley Interscience Publication, USA.
2. Rudner, P.C., Torres, A.G., Pavoin, J.M.C., Rojas, F.S. Talanta 46 1095(1998).
3. Trojanowicz, M. Flow Injection Analysis Instrumentation and Applications; World Scientific: Singapore, 2000.
4. Trojanowicz, M. Flow Injection Analysis Instrumentation and Applications; World Scientific: Singapore, 2000.
5. Altundağ, H. Adapazarı Ev Tozlarında Ağır Metallerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Teknikle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
6. Kahvecioğlu, O., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri- I, Metalurji Dergisi, 136, 44-56, 2002.
7. <http://www.kimyasalgelismeler.com/sektorler/tarim-ve-gida-teknolojileri/agir-metaller-olumcul-olabilir.html> Erişim Tarihi: 15 .10.2018
8. Akhter, M.S., Madany, I.M. Water Air Soil Poll. 66, 111-119, 1993.
9. Domingo, J. L. Developmental Toxicity of Metal Chelating agents. Reproductive Toxicology 1998; 12: 499- 510. 48.
10. Ayper, B. Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları. Arşiv 2007; 16: 218
11. Yalçın, S. "Doğal ve Sentetik Çözeltilerden Krom (III) ve Krom (VI) Giderilmesi, Önderiştirilmesi ve Türlenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
12. <https://www.dersimiz.com/bilgibankasi/kadmiyum-elementi-ve-kullanim-alanlari-hakkinda-bilgi-416> (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
13. <https://www.kacgun2017.com/genel/kadmiyum-nedir-kadmiyumun-insan-sagligina-zararlari.html> (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
14. <https://ekstremligi.com/saglik/insan-vucudunda-kadmiyum-eksikligi-fazlaligi/> (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
15. <https://www.makaleler.com/kadmiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-zararlari> (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
16. <https://www.enerjiportali.com/kadmiyum-nedir-nerelerde-kullanilir/> (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
17. Kara, D. The use of chelating solid phase materials in flow injection systems: a review. Analytical Letters, 44, 457–482, 2011.
18. Tuğrul, D. AAS ile Pinus Radiato'da bazı elementlerin tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi, Kocaeli, 1999.
19. Şahin, T. Ağır Metallerin Tiyokarbohidrazon ile Spektrofotometrik Tayini, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 5, (2011).
20. Lauri, H.J. Spectrochemical Analysis by Atomik Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, 1992.
21. Zeev, B. Determination of Trace Elements, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1994.
22. Bakırcıoğlu, Y. Bazı Eser Elementlerin DETA (diethylenetriamin) Polimeri Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli AAS ile Tayini. Doktora Tezi, 2000, 17-40.
23. Kirkbright, G.F. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, 1974, New York, 637.
24. Bricker, J.L. Analytical Chemistry, Vol. 52, No. 3, March 1980, 52, 492.

25. Werner, W. Fresenius Z. Analytical Chemistry., 1975, 276, 103.
26. Melnick, L.M. et al., Determination of Gaseous Elements in Metals, New York, Wiley, 1974.
27. Grallath, E. Mikrochim. Acta., 1978, 11, 547.
28. Sakamoto, T. Bunseki Kagaku, 1975, 24, 457.
29. Miyazaki, A. Anal. Chim. Acta., 1977, 90, 119.
30. Terada, K. Talanta, 1975, 22, 41.
31. Terada, K. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977, 50, 396.
32. Ruzicka J., Hansen, E. H. Flow Injection Analysis. Part I. A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis. Anal. Chim. Acta, 78 (1975) 145. Danish Pat.
33. Fang, Z. Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry. West Sussex., England: John Wiley & Sons Ltd. 1995.
34. Skoog, D. A., Holler, F.J., Nieman T.A.. Enstrümantal Analiz İlkeleri. (E. Kılıç, F. Köseoglu ve H. Yılmaz,Çev.). Ankara, Bilim Yayıncılık. 1998,849s.
35. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, A.T. Enstrümantal Analiz İlkeleri,5th. Ed.Bilim Yay. 1997.
36. Ruzicka, J.,Hansen E. H. Flow injection analysis. New York. Wiley. 1981.
37. Tarhan, İ. Hüyük Maddelerin Bazı Biyokimyasal Kaynaklardan Ekstraksiyonu ve Akışa Enjeksiyon Sistemleriyle Tayin Metotlarının Geliştirilmesi. Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya,2011.(Yüksek Lisans Tezi).
38. Ayyıldız,H.F. Otomatikleştirilmiş Akışa Enjeksiyon Sistemleriyle Yağ Analiz Metotlarının Geliştirilmesi. Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Anabilim Dalı,2010.(Doktora Tezi).
39. Ferreira, S.L.C., Lemos, V.A., Santelli, R.E., Ganzarolli, E., Curtius, A.J., An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry. MicrochemicalJournal, 2001,68, 41- 46.
40. Durmaz, F. Akış Enjeksiyon – Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi İle Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi. Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2008. (Doktora Tezi).
41. Cassella, R.J., Magalhaes, O.I.B., Couto, M.T., Limac, E.L.S., Neves, M.F.S.,Coutinho, F.M.B. Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/FAAS copper determination in waters. Talanta,2005,67, 121–128.
42. Sanz-Medel, A. Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1999,13-33.
43. Tsalev, D., J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9, 405.
44. Zagatto, E.A.G., Krug, F.J.,Bergamin, H., Joergensen, S.S., Pract. Spectrosc., 1989, 7, 225.
45. Valcarel, M., Luque De Castro, M. D. Flow-Injection Analysis. Department of Analytical Chemistry. University of Cordoba, Spain, 1987.
46. Lemos, G.T., David, V.A.,Santos, L.N. Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP resin for on-line solid phase extraction and determination of trace metals in biological samples by FAAS. J. Braz. Chem. Soc.,2006,17, 697-704.
47. Chao-Hsiang, W., Jennifer L.L., “HeMicro Sequential Injection Lab-On- Valve for Process Monitoring and Bioanalytical Assays.2003. Process Analytical Technology, Amgen, Inc
48. Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. A., Lemos, V. A., Dos Santos, H. C., De Jesus, D. S., Costa, A. C. S. Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. Separation Science and Technology,2005, 40, 2555–2565.

49. Lemos, V.A., Nunes, L.S., Baliza, P.X., Santos, J. S., Yamaki, R.T., Jesus, A.A.. On-line solid phase extraction system for cadmium preconcentration and determination by flame atomic absorption spectroscopy. *Can.J. Anal. Sci. Spectros.*,2004,49, 24–30.
50. Karadaş, C. Yeni Modifiye Amberlit Xad-4 Reçineleri İle Bazı Ağır Metaller Metallerin On-Line Akışa Enjeksiyon-Alevli AAS İle Tayini.Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 2012. (Doktora Tezi).
51. Chamjangali, M.A., Bagherian, G., Mokhlesian, A., Bahramian, B. Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*,2011,192, 1641– 1649.
52. Lemos, V.A., Da Silva, D.G., De Carvalho, A.L., De Andrade Santana, D., Dos Santos Novaes, G., dos Passos, A.S. Synthesis of Amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2006, 84, 14–21.
53. Karatepe, A.U., Soylak, M., Elçi, L. Cobalt determination in natural water and table salt samples by flame atomic absorption spectroscopy/on-line solid phase extraction combination. *Analytical Letters*, 2002, 35, 2363–2374.
54. Da Silva, E.L., Budziak, D., Carasek, E. Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using Nb₂O₅–SiO₂ as sorbent material in a flow injection online preconcentration system. *Analytical Letters*, 2004, 37, 1909–1924.
55. Martins, A.M., Da Silva, E.L., Carasek, E., Laranjeira, M.C.M., De Favere, V.T.. Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis. *Talanta*, ,63, 397–403.
56. Yu, H. M., Song, H., Chen, M. L. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*,2011, 85, 625–630.
57. Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Pereira, A.C., De Santana Santos, A., Kubota, L.T., Luccas, P.O.,Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2007, 71, 1512–1519.
58. De Oliveira, F. M., Somera, B. F., Corazza, M. Z., Yabe, M. J. S., Segatelli, M. G., Ribeiro, E. S., Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. *Talanta*, 2011, 85, 2417–2424.
59. Lima, G. F., Ohara, M. O., Clausen, D. N., Nascimento, D. R., Ribeiro, E. S., Segatelli, M. G.,Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/ titanium oxide grafted silica matrix and FAAS. *Microchim Acta*, 2012, DOI 10.1007/s00604-012-0807-4.
60. Martins, A. O., Da Silva, E. L., Carasek, E., Gonçalves, N. S., Laranjeira, M. C. M., de Favere, V. T. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on-line preconcentration system. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 521, 157-162.
61. Lemos, V. A., Baliza, P. X. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 2005,67, 564–570.
62. Lemos, V. A., Baliza, P. X., Yamaki, R. T., Rocha, M. E., Alves, A. P. O. Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper

preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, 61, 675-682.

63. Martins, A. O., Da Silva, E. L., Laranjeira, M. C. M., de Favere, V. T. Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 2005, 150, 27-33.

64. Costa, L. M., Ribeiro, E. S., Segatelli, M. G., Do Nascimento, D. R., de Oliveira, F. M., Tarley, C. R. T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, 66, 329-337.

65. Da Silva, E. L., Martins, A. O., Valentini, A., de Favere, V. T., Carasek, E. Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS. *Talanta*, 2004, 64, 181-189.

66. Zhao, X., Song, N., Jia, Q., Zhou, W. Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*, 2009, 166, 329-335. .

67. Amais, R. S., Ribeiro, J. S., Segatelli, M. G., Yoshida, I. V. P., Luccas, P. O., Tarley, C. R. T. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58, 122-128.

68. Liang, H., Han, D. Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and copper. *Anal. Lett.*, 2006, 39, 2285-2295.

69. Lemos, V. A., dos Passos, A. S., dos Santos Novaes, G., de Andrade Santana, D., de Carvalho, A. L., da Silva, D. G. Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67, 573-581.

70. Alcantara, T. L., Roldan, P. S., Castro, G. R., Moraes, F. V., Silva, F. A., Padilha, C. C. F., Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Analytical Sciences*, 2004, 20, 1029-1032.

71. Da Silva, E. L., Ganzarolli, E. M., Carasek, E. Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. *Talanta*, 2004, 62, 727-733.

72. Lemos, V. A., Santos, L. N., Alves, A. P. O., David, G. T. Chromotropic acid-functionalized polyurethane foam: A new sorbent for on-line preconcentration and determination of cobalt and nickel in lettuce samples. *J. Sep.Sci.*, 2006, 29, 1197 - 1204.

73. Arpa, Ç., Bektaş, S. Preconcentration and determination of lead, cadmium and nickel from water samples using a polyethylene glycol dye immobilized on poly(hydroxyethylmethacrylate) microspheres. *Analytical Sciences*, 2006, 22, 1025-1029.

74. Fang, Z.L., Tao, G. New developments in flow injection separation and preconcentration techniques for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 355(5-6), 576-580.

75. Soylak, M., Erdoğan, N.D., Elçi, L. Membrane filtration of Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions as 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) for their preconcentration and atomic absorption determinations, *J. Chinese Chem. Soc.*, 2004, 51, 703-706.

76. Yılmaz, T. Ağır metaller sağlığı tehdit ediyor. –HABERTÜRK
<https://www.haberturk.com/yazarlar/prof.../1328847-agir-metaller-sagligi-tehdit-ediyor> (Erişim: 23.10.2018)
77. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/pomza> (Erişim:06.06.2019)
78. http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ecd070e606afbf0_ek.pdf(Erişim 06.06.2019)
79. <http://www.academicfoodjournal.com/archive/2015/issue4/RevArticlePages348-353KaderTokatli.pdf> (Erişim 06.06.2019)



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma ÖZKAFALI
Doğum Yeri ve Yılı : İZMİR, 1990
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : fatma.ozkafalı@cbu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise : Karabağlar cumhuriyet Lisesi, 2008
Lisans : Celal Bayar Üniversitesi,Kimya Bölümü, 2013
Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi,Kimya Bölümü, 2019

Mesleki Deneyim

Çağdaş Eğitim Koleji : 2014-2017
Bornova Koleji : 2017-2019