

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİS(2-AMİNOETİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL ÜZERİNDE Cr(VI)
İYONLARININ HAT ÜSTÜ KATI FAZ EKSTRAKSİYON
TEKNİĞİYLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nusret KOCAKAHYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİS(2-AMİNOETİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL ÜZERİNDE Cr(VI)
İYONLARININ HAT ÜSTÜ KATI FAZ EKSTRAKSİYON
TEKNİĞİYLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

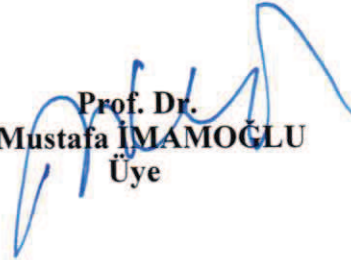
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nusret KOCAKAHYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 17.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


Nusret KOCAKAHYA

15.05.2019

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendirirken göstermiş olduğu hoşgörü, sabır ve yardımlarından dolayı değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım, bilgi ve emeğini esirgemeyerek bana destek olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sezen SİVRİKAYA'ya (Düzce Üniversitesi),

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi birikimlerinden istifade ettiğim başta Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine,

Çalışmalarımda yardımcı olan saygıdeğer arkadaşlarım Şeyma GÜDER, Neşe AKDAĞ, Eyüp KESTANE ve Mustafa ÇELİK'e,

Hayatım boyunca yanımda olan ve bana güç veren, bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım,

Ayrıca SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğünün 2019-7-24-20 proje numarası ile bu çalışmayı maddi açıdan destekleyen Sakarya Üniversitesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Kullanılan Cihazlar	22
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	22
3.3. Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentezi	23
3.4. Hat Üstü Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu.....	24
3.5. Geliştirilen Yöntem İle Su Örneklerinin Analizi	25
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	26
4.1. Modifiye Silika Jel ile Cr(III) ve Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu....	26

4.2. Modifiye Silika Jel ile Cr(VI) İyonlarının Hat Üstünde	
Zenginleştirilmesi.....	27
4.2.1. Elüent türü etkisi	27
4.2.2. Elüent akış hızı etkisi	28
4.2.3. Elüent hacmi etkisi	29
4.2.4. Numune akış hızının etkisi.....	30
4.2.5. Numune hacminin etkisi	31
4.2.6. Matriks iyonlarının etkisi	32
4.2.7. TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ...	33
4.2.8. Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde	
zenginleştirilmesi yöntemin analitik özellikleri.....	33
4.3. Uygulama	35
4.3.1. Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayini.....	35
4.3.2. Çevresel sularda Cr(VI) tayini	36
 BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	37
 KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
BAPA-SG	: Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel
cm	: Santimetre
°C	: Santigrad derece
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
g	: Gram
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
mm	: Milimetre
M	: Molarite
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
RSD	: Bağlı standart sapma
%R	: Yüzde geri kazanım
ss	: Standart sapma
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre

TRIS-SG : Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel
TU : Tiyoüre
ZF : Zenginleştirme faktörü



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Kloro silikanın sentez reaksiyonu (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018).....	23
Şekil 3.2. TRIS-SG'nin sentez reaksiyonu (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018).....	23
Şekil 3.3. Hat üstü katı faz ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi	24
Şekil 4.1. Çözeltinin başlangıç pH'sı ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun değişimi	27
Şekil 4.2. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızı ile absorbansın değişimi	29
Şekil 4.3. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacmi ile absorbansın değişimi.....	30
Şekil 4.4. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızı ile absorbansın değişimi	31
Şekil 4.5. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile absorbansın değişimi.....	32

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. TRIS-SG ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	26
Tablo 4.2. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent türünün etkisi	28
Tablo 4.3. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızının absorbansa etkisi	29
Tablo 4.4. Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacminin etkisi	30
Tablo 4.5. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızının absorbansa etkisi	31
Tablo 4.6. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacminin absorbansa etkisi.....	32
Tablo 4.7. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde matriks iyonlarının absorbansa etkisi	33
Tablo 4.8. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin analitik özellikleri	35
Tablo 4.9. Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayini (Bulunan değer $\pm$ ss).	35
Tablo 4.10. Geliştirilen yöntem ile çevresel sularda Cr(VI) iyonlarının tayini	36
Tablo 5.1. Cr(VI)'nın hat üstü ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması	38
Tablo 5.2. TRIS-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	39

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hat üstü katı faz ekstraksiyonu, tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel, krom (III), krom (VI), zenginleştirme, türlendirme, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu tezde, tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel (TRIS-SG) ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniğiyle Cr(VI) iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile seçimli olarak tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının TRIS-SG üzerinde adsorplanmalarına çözelti pH'sının etkisi kesikli yöntemle araştırıldı. Cr(III) ve Cr(VI) iyonları içeren çözeltinin pH'sı 1,0 ve 2,0 olduğunda seçimli olarak Cr(VI) iyonlarının TRIS-SG üzerinde adsorplandığı bulundu. Hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniğiyle Cr(VI) iyonlarının zenginleştirilmesinde çözelti hacmi, elüent çözeltisinin türü ve hacmi, numune akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonlarının etkisi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Optimum şartlar altında Cr(VI) iyonları için zenginleştirme faktörü 16,77 ve geliştirilen metodun gözlenebilme sınırı (LOD) 2,5 µg/L olarak bulundu. Geliştirilen yöntem kullanılarak çeşitli su örneklerinde Cr(VI) derişimleri başarıyla tayin edildi. Kesikli yöntem ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarında TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 48,8±2,1 mg/g olarak hesaplandı.

DETERMINATION OF Cr(VI) IONS BY FLAME AAS WITH PRECONCENTRATION ON TRIS(2-AMINOETHYL)AMINE BONDED SILICA GEL USING ON-LINE COLUMN SOLID PHASE EXTRACTION TECHNIQUE

SUMMARY

Keywords: On-line solid phase extraction, tris(2-aminoethyl)amine bonded silica gel, chromium (III), chromium (VI), preconcentration, speciation, flame atomic absorption spectrometry.

In this thesis, a new method was developed for the selective determination of Cr(VI) ions with flame atomic absorption spectrometry based on the preconcentration by the on-line column solid phase extraction technique using mini column filled with tris(2-aminoethyl)amine bonded silica gel (TRIS-SG). The effect of solution pH on the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) ions on TRIS-SG was investigated by the batch method. When the pH of the solution containing Cr(III) and Cr(VI) ions was 1.0 and 2.0, Cr(VI) ions were selectively adsorbed on TRIS-SG. In the preconcentration of Cr(VI) ions with on-line column solid phase extraction technique, the effects of various parameters such as solution volume, type and volume of eluent solution, sample flow rate and volume and effect of matrix ions were investigated. Under the optimum conditions, the enrichment factor for Cr(VI) ions was 16.77 and the detection limit of the developed method (LOD) was found as 2.5 µg/L. The Cr(VI) levels in various water samples were successfully determined using the developed method. In Cr(VI) adsorption studies performed by batch method, Cr(VI) adsorption capacity of TRIS-SG was calculated as 48.8 ± 2.1 mg/g.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yoğunluğu 5 gr/cm^3 'den büyük olan bazı elementler ağır metal olarak adlandırılır. Ağır metallerin içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitler bulunur (Demir ve ark., 2014). Bakır, çinko, kobalt, arsenik, cıva, kadmiyum, krom ve kurşun gibi metaller ağır metal olarak bilinmektedir (Yavuz ve Sarıgül, 2016).

Ağır metaller arasında yer alan krom, yer kabuğunda en çok bulunan 21. elementtir. Krom değişik oksidasyon basamaklarında bulunabilmesine rağmen, ticari ürünler ile çevrede başlıca sıfır, +3 ve +6 değerlikli olarak bulunur. Krom (VI) kuvvetli bir yükseltgen iken krom (III) değildir (Kimbrough ve ark., 1999). Krom doğal kaynaklarında çoğunlukla +3 değerlikli olarak genellikle demir veya diğer metal oksitlerle kombinasyon halinde bulunur (Bernhart, 1997). Diğer taraftan kromun +6 değerlikli halinin çoğu ise endüstriyel faaliyetler sonucu oluşmaktadır. Kromun endüstriyel kullanım akışı, madenciliği, kromit (genellikle demirli kromit; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ile başlar. Kromitin direk kullanımı az olup genellikle cevher yükseltgenerek ya da indirgenerek kromun çeşitli bileşikleri üretilir (Kimbrough ve ark., 1999).

Krom bileşikleri; elektrokaplama, metal kaplama, manyetik bantlar, pigmentler, deri tabaklama, ahşap koruma, kimyasal üretim, pirinç, elektrik ve elektronik ekipman ile katalizörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mohan ve Pittman Jr, 2006).

Krom (III) canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli bir elementtir. Krom (III) gıdaların sindirilmesinde yağ, protein ve karbonhidrat metabolizmasının depolanmasında önemli rol oynayan insülinin tesirini artıran bir mikro mineraldir. Krom (III) eksikliğinde kalp rahatsızlığı, metabolizma rahatsızlıkları ve diyabete sebep olabilmektedir. Fakat insan vücuduna fazla miktarda krom (III) alınması deri

döküntüleri gibi rahatsızlıklara neden olabilir. Diğer taraftan krom (VI) ise insan sağlığını tehdit eden toksik bir metal olup deri dökülmeleri, mide rahatsızlıkları, ülser, solunum problemleri, immün rahatsızlıklar, karaciğer ve böbrek hastalıkları, kalıtsal bozukluklar ve akciğer kanseri gibi hastalıklara neden olabilir (Duran, 2010).

Bu nedenle çevresel örneklerde ve gıda gibi çeşitli numunelerde krom derişiminin belirlenmesi çok önemlidir. Krom derişiminin tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır. Fakat bu enstrümantal cihazlarla sadece toplam krom derişimi tayini yapılabilmektedir. Doğrudan Cr(III) ve Cr(VI) derişimleri ayrı ayrı tayin edilememektedir. UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi ile Cr(III) varlığında Cr(VI) derişimi tayin edilebilir. Bu metot Cr(VI)'nın 1,5 difenilkarbazit (DPC) ile reaksiyona girmesi ile oluşan kırmızı-viyole renkli krom-1,5-difenil karbazon kompleksinin 540-550 nm'de absorbanının ölçümüne dayanmaktadır. Fakat bu yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) eser düzeydeki Cr(VI) tayinlerini yapabilmek için yeterli değildir (Akyüz, 2013). Numunelerde Cr(III) ve Cr(VI)'nın derişimlerini atomik tekniklerle tayin edebilmek için analiz öncesi bu iki iyonun ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla katı faz ekstraksiyonu (Bartyzela, 2011), sıvı sıvı ekstraksiyonu (Beni, 2007), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Yıldız, 2011) ve birlikte çöktürme (Soylak, 2012) gibi ayırma ve ön deriştirme teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerin kullanımı sonucunda hem Cr(III) ile Cr(VI) ayrılmakta hem de analitin derişimi artırılırken aynı zamanda da analitin matriks iyonlarından ayrılması sağlanmaktadır. Katı faz ekstraksiyon yöntemi, diğer ön deriştirme teknikleri ile mukayese edildiğinde hat üstü çalışmaya imkân vermesi, büyük zenginleştirme faktörü sağlaması, toksik organik çözücü kullanımını azaltması gibi çeşitli avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi kesikli, kolon ve hat üstünde kolon teknikleri ile yapılabilmektedir. İşlem için kısa süre ve az hacimde numune gerektirmesi, otomasyona uygun olması ve kontaminasyonu azalttığı için hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniği çoğunlukla tercih edilmektedir. Fakat bu teknikte kullanılan adsorbanın analitleri hızlı adsorplama, hızlı bırakabilme kabiliyetine sahip olması

gerekmektedir. Bu nedenle yavaş kinetiğe sahip adsorbanlar hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniğinde kullanılmamaktadır.

Literatürde Cr(III) ile Cr(VI) ayrılması için bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel (Akyüz ve ark., 2013), N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin ile modifiye edilen silika jel (Bartyzel ve Cukrowska, 2011), poli(aminofosfonik asit) şelat reçinesi (Cespon-Romero ve ark., 1996), polianilin kaplı manyetik grafen oksit (Seidi ve Majd, 2017), amino bimodal mezo gözenekli silika nano partikülü (Shirkhanloo ve ark., 2015), difenilkarbazon katılmış polimer (Lesniewska ve ark., 2016), amin grubu bağlı grafen oksit (Janik ve ark., 2018), trietilentetramin ile modifiye edilmiş manyetit ile kaplanmış grafen oksit (Islam ve ark., 2016), iyonik sıvı ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetik nanopartikül (Yamini ve ark., 2017), iyonik sıvıyla kaplanmış manyetik nanopartikül (Karimi ve ark., 2016), iminodiasetikasit immobilize edilmiş manyetik nano partikül (Wei ve ark., 2017) ve 1,10-fenantrolin immobilize edilmiş Amberlite XAD-16 (Sharma ve ark., 2016) gibi çeşitli adsorbanlar hazırlanmıştır.

Bu çalışmada ise, tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel (TRIS-SG) kullanılarak Cr(III) varlığında seçimli olarak Cr(VI) iyonlarının hat üstü kolon katı faz ekstraksiyonu yapıldı. Yöntemde etkili faktörler olan numune pH'sı, numune hacmi, numunenin akış hızı, matriks iyonları gibi parametreler incelendi. Kesikli yöntem ile sıcaklık etkisi, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma süresinin etkileri araştırılarak Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon dinamikleri incelendi. Eser düzeyde Cr(VI) iyonları içeren örnek çözeltiler optimum koşullarda kolondan geçirildikten sonra FAAS ile tayin edildi. Ayrıca geliştirilen yöntem çevresel su örneklerinde Cr(VI) derişimini tayin etmek için kullanıldı.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Krishna ve arkadaşlarının (2005) yapmış olduğu çalışmada üzerine immobilize yosun doldurulmuş kolon kullanılarak, ICP-MS ve FAAS cihazlarıyla Cr(III) ve Cr(VI)'nın derişimlerini tayin edilmiştir. pH, sorbent miktarı, akış hızı ve matriks iyonlarının etkisi gibi koşulları optimize etmek için deneyler yapılmıştır. Cr(III) ve Cr(VI) içeren çözeltinin pH'sı 4-8 aralığına ayarlandıktan sonra yosun immobilize edilmiş polisilikat doldurulmuş kolondan geçirildiğinde Cr(VI)'nın kolondan geçirilen çözeltide kaldığı ve Cr(III)'ün kolonda tutulduğu gözlenmiştir. Kolonda tutulan Cr(III)'ü sıyırmak için 10 ml 2,0 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Cr(III) için zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur. Yosun immobilize edilmiş polisilikat ile doldurulan kolon akışa enjeksiyon sisteminde kullanılarak ppb seviyelerinde Cr(III) ve Cr(VI) için kalibrasyon grafikleri elde edilmiş ve kolonsuz olarak elde edilen kalibrasyon grafikleriyle karşılaştırılmıştır. Kolonda krom türlerinin ayrılmasından sonra, kromun türlerinin konsantrasyonu ICP-MS ve FAAS kullanılarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem atık su örneklerine başarıyla uygulanmış olup Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanımı % 95 olarak bulunmuştur (Krishna ve ark., 2005).

Demir (2012) tarafından yapılan çalışmada krom türlenmesi için yeni bir adsorban sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında 2-aminotiazol ve metakriloil klorür ile (1,3-tiyazol 2-il-metakrilamit) monomeri sentezlenmiştir. Daha sonra (1,3-tiyazol-2-il-metakrilamit) monomeri 4-vinil piridin ve divinil benzen çapraz bağlayıcısı kullanılarak uygun başlatıcı ile polimerize edilerek poli(1,3-tiyazol-2-il metakrilamit-ko-4-vinil piridin) kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer ve kopolimerin yapısı elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan kopolimer katı faz ekstraksiyonu tekniği ile krom türlenmesi çalışmasında Cr(VI)'nın zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır. Konsantrasyonu bilinen çözelti

kullanılarak geliştirilen zenginleştirme yönteminde adsorban üzerinde tutunan Cr(VI) iyonları 4M NH_3 ile elüe edilmiştir. Bu çalışmada FAAS kullanılarak tayin yapılmıştır. Optimum şartlar; pH;2, örnek akış hızı; 2 mL/dk, elüent türü ve derişimi; 4M NH_3 , elüent hacmi; 20 mL olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem ile bazı su örneklerinde Cr(VI) derişimi tayini yapılmıştır (Demir, 2012).

Şahan ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada oksidasyon basamağına gerek duyulmaksızın numunede bulunan hem Cr(III) hem de Cr(VI) türlerinin ard arda zenginleştirilip tayin edildiği yeni bir sistem geliştirilmiştir. Bu çalışmada krom derişimi tayini yapmak için FAAS kullanılmıştır. İki türün de kolonda tutunması için iki tane minikolon kullanılmış, bunlardan Cr(III) iyonlarının tutunmasında sentezlenen şelatlayıcı reçine, Cr(VI) iyonlarının tutunması için ise bir anyon değıştirici reçine kullanılmıştır (Şahan ve ark., 2012).

Som-Aum ve arkadaşları (2002), eser seviyedeki Cr(VI) iyonlarının akış enjeksiyonlu hat üstü ön deriştirilmesi için yeni bir yöntem önermişlerdir. Yöntemde politetrafloroetilen (PTFE) boncukların doldurulduğu bir kolon reaktör kullanılmıştır. ETAAS ile Cr(VI) iyonlarının derişimi ölçülmüştür. Cr(VI) ve amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) arasında oluşan kompleks, PTFE boncukları üzerinde adsorplanmış ve daha sonra da mutlak etanolün (35 μL) hava ile ayrıştırılmış ayrı bir bölgesi ile elüe edilmiştir. Açık bir tübüler PTFE boğumlu reaktör içeren ön deriştirme prosedürü, ön deriştirme verimliliğini önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Geliştirilen kolon kullanılarak, içme suyu ve deniz suyu örneklerinde Cr(VI) tayini başarıyla uygulanmıştır (Som-Aum ve ark., 2002).

Özkan ve arkadaşları (2002), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarını iyon değıştirici reçineler yardımıyla zenginleştirme/ayırma ve türlenme işlemlerini yapmak amacıyla yeni bir kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu amaçla krom türlerinin alevli AAS ile tayini öncesinde zenginleştirilmesinde Cr(III) iyonu için Amberlite IR 120 (H^+ formunda) ve Cr(VI) iyonu için Amberlite IRA 410 (Cl^- formunda) reçinelerinden yararlanılmıştır. Kantitatif geri kazanma için gerekli deneysel şartlar (pH; elüentin cinsi, derişimi, hacmi ve akış hızı; reçine miktarı, örnek çözeltisinin

akış hızı, hacmi ve matriks iyonlarının etkileri) optimize edilmiştir. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,08 ve 0,26 pg/L (n=20) olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma (%) değerleri < % 2 ve geri kazanma değerleri Cr(III) için % 99 ve Cr(VI) için % 98 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem, bir deri fabrikası atık sularının arıtma tesisi girişinden önce ve arıtmadan sonra alınan su örneklerine uygulanmıştır (Özkan ve ark., 2002).

Bartyzel ve Cukrowska (2011) tarafından yapılan çalışmada N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin ile modifiye edilen silika jel kullanılarak Cr(VI) varlığında Cr(III)'ün ayrılması için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Hazırlanan sorbent Cr(III) için çok yüksek bir tutma afinitesi göstermiştir. Kolon üzerinde tutulan Cr(III) iyonları 1 M HNO₃ ile elüe edilmiştir. Elüent içindeki krom iyonunun tayini için grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. pH, elüent türü, elüent hacmi, elüent konsantrasyonu, elüent akış hızı, numune hacmi ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri araştırılarak optimize edilmiştir (Bartyzel ve Cukrowska, 2011).

Seyfi (2014) tarafından yapılan tezde, kolon tekniği kullanılarak sulu numunelerde Cr(VI) varlığında Cr(III) iyonlarının seçimli olarak katı faz ekstraksiyonu için önce Cr(III) iyonları bir Schiff bazı ile kompleksleştirilmiş ve ardından XAD-761 üzerinde adsorplanmıştır. Yöntemde etkili faktörler optimize edilmiş ve yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırı hesaplanmıştır. Elementlerin tayini için yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli numunelere başarıyla uygulanmıştır (Seyfi, 2014).

Rao ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları bu çalışmada deniz suyunda bulunan Cr(III) ve Cr(VI)'nın eser düzeydeki derişimini belirlemek için hızlı, duyarlı ve seçici bir yöntem geliştirilmiştir. Mikro kolon C₁₈ silika jel ile doldurulmuş kolon ile hat üstünde zenginleştirme yapılarak çalışılan örneklerdeki krom derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tespit edilmiştir. Bu yöntem, Mn(II) varlığında pH 1-2 aralığında Cr(VI)'nın ve pH 4-9 aralığında Cr(III)'ün dietiltiyokarbomat

kompleksinin seçimli olarak oluşumuna dayanmaktadır. Mn(II) varlığı, Cr(III)'ün sinyalini on kat arttırmıştır. Krom iyonları kolondan dakikada 4 ml metanol ile elüe edilmiştir. 5 dakikalık bir ön deriştirme süresi ile Cr(VI) ve Cr(III) 500 kat zenginleştirilmiştir. Deniz suyundaki muhtemel türlerin etkisi belirlenmiş ve başarılı bir geri kazanım elde edilmiştir. Geliştirilen prosedür başarı ile uygulanarak çeşitli deniz suyu örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türleri tayin edilmiştir (Rao ve ark., 1998).

Narin ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada doğal su, toprak ve tortuda bulunan eser miktardaki Cr(III) ve Cr(VI)'yı tespit edebilmek için deriştirme ve ayırmaya dayalı basit ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Amborsorb 563 kullanılarak Cr(VI) difenilkarbozan kompleksi olarak adsorbe edilmiş ve Cr(III)'dan ayrılması sağlanmıştır. Bu çalışmada 1,5-difenil karbazit çözeltisi (1×10^{-4} mol/L) hazırlanmıştır. Cr(VI) ve Cr(III) için stok çözeltileri sırasıyla K_2CrO_4 ve $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanılarak hazırlanmıştır. Krom tayini 540 nm'de spektrofotometre ile yapılmıştır. Sülfürik asit ve ligand konsantrasyonu gibi analitik parametrelerin etkisi, elüsyon çözeltisi hacmi ile türü, numune hacmi, kullanılan reçine miktarı ve yabancı iyonların Cr(III) ön deriştirilmesine etkileri araştırılmıştır. Elüent tipinin etkisini incelemek için hidroklorik asit, nitrik asit, aseton ve etanol ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Kolonda tutulan Cr(VI) iyonları, 0,01-0,10 mol/L aralığındaki derişimlerde sülfürik asit ile elüe edilmiş ve Cr(VI)'nın geri kazanımının en yüksek olduğu değer 0,05 mol/L olarak bulunmuştur. Bulunan bu yöntemi doğrulamak için farklı miktarlardaki Cr(III) ve Cr(VI) çözeltileri 50 mL'lik maden ve musluk suyu örneklerine eklenmiştir. Bunun sonucunda Cr(VI) geri kazanımları % 100 ile % 104 aralığında bulunmuştur. Sunulan yöntemin basit, kolay ve ekonomik olduğu öne sürülmüştür (Narin ve ark., 2006).

Göde ve arkadaşları (2006) kolon yöntemiyle yaptıkları çalışmada, sentetik iyon değıştirici Chelex-100 şelat reçinesi kullanarak Cr(III) iyonlarını ve zayıf bazik anyon değıştirici Lewatit MP 62 reçinesi kullanılarak Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Krom türlerinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın, krom konsantrasyonunun, örnek hacminin, örnek çözeltinin akış hızının etkileri incelenmiştir. Değışik konsantrasyonlarda hazırlanan krom çözeltileri farklı akış

hızlarında kolonlardan geçirilmiştir. En uygun akış hızı 5 mL/dk bulunmuştur. Çözeltideki krom tayinleri AAS ile, Cr(VI) türü tayini 1,5 difenil karbazitle kompleksleştirilerek UV ile gerçekleştirilmiştir. Chelex-100 şelat reçinesi için Cr(III) iyonunun maksimum adsorpsiyonu pH 5'te, Lewatit MP 62 reçinesi için Cr(VI) iyonunun maksimum adsorpsiyonu ise pH 5'te gözlenmiştir. Chelex-100 şelat reçinesi ile adsorpsiyon, Langmuir izotermine uygunluk gösterirken, Lewatit MP 62 reçinesi ile adsorpsiyon, Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. Adsorbanların doygunluk kapasiteleri hesaplanmış ve Chelex-100 şelat reçinesi için 0,515 mmol/g, Lewatit MP 62 reçinesi için 0,214 mmol/g bulunmuştur (Göde ve ark., 2006).

Aristidis ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada politetrafloroetilen (PTFE) ile doldurulmuş bir kolon kullanarak hat üstü ön deriştirme sistemi ile Cr(VI)'yı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Başlangıçta amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDC), Cr(VI) ile karıştırılarak Cr(VI)-APDC kompleksi oluşturulmuştur. Bu kompleks belirli bir pH aralığında politetrafloroetilen ile doldurulmuş bir mikro kolonda kantitatif olarak tutularak izobütilmetilketon ile elüe edilmiştir. Kolonun zenginleştirme faktörü 80 dakika bulunmuş ve ön deriştirme için 3 dakikalık bir süre kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi 1 ile 40 µg/L arasında doğrusal olarak bulunmuştur. Tayin limiti 0,8 µg/L olarak bulunmuştur. Bu metot sertifikalı referans maddeler kullanılarak valide edilmiş ve tortuların ile doğal suların analizinde uygulanmıştır (Aristidis ve ark., 2002).

Dondurmacıoğlu ve arkadaşları (2006) sularda eser miktarda Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının tayini için yeni bir bulutlanma noktası önderiştirme tekniğine dayalı tayin metodu geliştirmişlerdir. Bu metot setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında Cr(VI) ile fenilfloron (PF) arasında morumsu kırmızı bir üçlü kompleks oluşumu ve bu kompleksin ekstraksiyonuna dayandırılmıştır. Cr(VI): CTAB: PF üçlü kompleksi noniyonik yüzey aktif (Triton X-114) ile pH 5,0'de ekstrakte edilmiştir. Faz ayrılmasını kolaylaştırmak amacıyla %5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun ardından, Cr(VI) kompleksi içeren yüzey aktif faz (TX-114) dondurulmuştur ve Cr(VI) derişimi spektrofotometrik olarak doğrudan tayin edilmiştir. Bulunan sonuçlar FAAS ile de ölçülmüş ve kıyaslanmıştır. Faz ayrımını

etkileyen kimyasal değişkenler optimize edilmiştir. Sulu faz ile yüzey aktif madde fazının birbirinden ayrılması 5 dakikada 5000 devirle santrifüj işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10-15 ml örnek çözeltinin önderiştirilmesiyle tek basamaklı ekstraksiyonun ardından 7 µg/L'ye kadar düşük tayin sınırlarına ulaşılmıştır. Spektrofotometre ve FAAS teknikleri için RSD (n=5; 4,2 µg/L) sırasıyla % 2,2 ve % 1,2 olarak bulunmuştur. Standart ilave edip kazanma yöntemiyle gerçek örneklerin analiziyle % 96-103 aralığında kazanımlar elde edilmiştir. Metot kromun çevre sularında tayinine başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Dondurmacıoğlu ve ark., 2006).

Aristidis ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada basit hassas ve düşük maliyetli akışa enjeksiyonlu hat üstü ön deriştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntemle doğal sularda ve biyolojik örneklerde bakır(II), kurşun(II) ve krom(VI) tayini yapmışlardır. Optimum pH'a ayarlanmış numunelerdeki metallerin amonyum pirolidinditiyokarbomat (APDC) ile kompleksi hat üstünde oluşturulmuş ve ticari poliüreten köpük (PUF) üzerinde adsorplanmıştır. Devamında ise izobütülmetil keton ile kantitatif olarak ekstekte edilmiş ve metallerin derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Her bir metalin ön deriştirilmesinde, tüm kimyasal ve akış enjeksiyon değişkenleri optimize edilmiş ve ayrıca çeşitli iyonların girişim etkileri incelenmiştir. Geliştirilen sistem bakır (II), kurşun (II) ve krom (VI) ön deriştirilmesi için uygun bulunmuştur. Örneklem frekansı 36 h⁻¹ ve 60 s'lik bir ön-deriştirme süresinde, sırasıyla Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) için zenginleştirme faktörü; 170, 131 ve 28, gözlenebilme sınırı; 0,2, 1,8 ve 2,0 µg/L, kesinlik (yüzde bağıl standart sapma olarak); % 2,8 (10 µg/L), ve % 3,6 (50 µg/L) olarak bulundu. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans materyallerin ve analitlerin ilave edildiği su numunelerinin analizi ile değerlendirilmiştir. Son olarak, yöntem çevresel numunelerin analizine uygulanmıştır (Aristidis ve ark., 2002).

Cespon-Romero ve arkadaşları (1996) yaptıkları çalışmada şelat reçinesi ve FAAS içeren akışa enjeksiyon sisteminde toplam krom ve krom (III)'ün belirlenmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Poli (aminofosfonik asit) şelat reçinesi (20–30 mesh) ile doldurulmuş bir mini kolon (85 mm × 1.6 mm), krom (III) iyonları için

seçici olmasından dolayı krom türlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan akışa enjeksiyon manifoldu numunenin mini kolona yüksek hızda girmesini ve krom (III)'ün tutunmasını sağlamaktadır. Toplam krom, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgeme reaktifi olarak askorbik asit ile etkili bir şekilde indirgenmesinin ardından tayin edildi. Elüsyon için 0,5 M HCl'nin küçük bir hacminin yeterli olduğu bulunmuştur. 6,6 ml hacmindeki numune kullanıldığında, toplam krom ve Cr(III) için gözlenebilir sınır 0,2 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem, musluk, mineral ve nehir suları gibi doğal su numunelerindeki toplam Cr, Cr(III) ve bu iki tür arasındaki fark olarak Cr(VI) derişimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Cespon-Romero ve ark., 1996).

Duran ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltideki Cr(III) ve Cr(VI) iyonları, Amberlit XAD-2000/APDC katı faz ekstraksiyon sistemi ile türlendirilmiş ve sonra da alevli AAS ile tayin edilmiştir. pH 2'de Cr(VI), Cr(III)'ün aksine APDC ile kompleksi şeklinde kolondaki reçine üzerinde kantitatif alıkonmuştur. Toplam krom, Cr(III)'ün KMnO₄ ile yükseltgenmesinden sonra tayin edilmiştir. Toplam kromdan Cr(VI) derişimi çıkarılarak Cr(III) derişimi hesaplanmıştır. Yöntem kullanılarak % 5'ten küçük bağıl hata ve % 6'dan düşük bağıl standart sapma ile kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Yöntem, su, bitki ve cevher örneklerinde krom türlenmesi için uygulanmıştır (Duran ve ark., 2006).

Mitreva ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, kromat anyonu baskılı modifiye silika jel sorbenti sentezlemişlerdir. Sorbent hazırlama prosedürü, bir şablon iyonu olarak kromat iyonu ile önceden koordine edilen 3-metil-1-trimetoksisilil propil-imidazolyumun silika jelin yüzeyi üzerine bağlanmasına dayanmaktadır. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyonu, kesikli (batch) katı faz ekstraksiyon yöntemi ile incelenmiştir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi, numune çözeltisinin pH değerleri 2 ve 3 olduğunda, krom (VI)'nın selektif olarak tutulması ve krom (III)'ün çözeltide kalmasıyla mükemmel bir ayırma sağlamıştır. Kolonda tutulan krom (VI)'nın kantitatif desorbsiyonu için askorbik asit ve nitrik asit karışımı seçilmiştir. Bu karışım en verimli elüent olarak bulunmuştur. Bulunan bu yöntem

sertifikalı referans malzemeler kullanılarak valide edilmiş ve çeşitli yüzey sularına başarıyla uygulanmıştır (Mitrevi ve ark., 2016).

Aksoy (2015) tarafından yapılan tez çalışmasında, amin grubu bağlı Amberlite XAD-4 kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarını içeren sulu numunelerden pH 8,0'de Cr(III) iyonlarının seçimli olarak katı faz ekstraksiyonu yapılmıştır. Elüent olarak ard arda 1 mL hacmindeki 3 M HCl ve 1 mL hacmindeki 2 M NaOH kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Aksoy, 2015).

Wang ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, amin grubu ile modifiye edilmiş SBA-15 mezo gözenekli silika malzemesini ($\text{NH}_2\text{-SBA-15}$), p-aminopropiltrietoksilanol kullanarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Adsorban, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier transform kızılötesi/Raman (FT-IR / Raman) spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiş ve eser düzeydeki Cr(VI)'yı tayin etmek için alevli atomik absorpsiyonu ile birleştirilmiş bir akış enjeksiyon hat üstü katı faz ekstraksiyonunda (SPE) ilk kez kullanılmıştır. Cr(III) ve diğer iyonların girişimi olmaksızın Cr(VI)'nın etkili sorpsiyonu pH 2,0'de elde edilmiştir. Krom (VI)'nın tamamının elüsyonu için 0,5 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi optimum olarak bulunmuştur. 2,0 mL/dk örnek yüklemesi (300 s) ve 2,0 mL/dk (24 s) elüsyon debisi ile Cr(VI) için zenginleştirme faktörü 44 bulunmuştur. Yöntem, sertifikalı referans malzeme olan nehir suyunun (GBW08607) analiz edilmesi ile doğrulanmıştır. Geliştirilen metot, atık sularda krom tayini için başarıyla uygulanmıştır (Wang ve ark., 2012).

Kim ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada; Cr(VI)'nın seçici tutulması için hibrid mezo-gözenekli silikayı, bir akışa enjeksiyon bağlantılı elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-SPE-ETAAS) sisteminde kullanmışlardır. Bu mezo-gözenekli silika, sodyum tetraetilortosilikat ve 3-aminopropiltrietoksilanol kullanarak sol-jel metodu ile tek adımda sentezlenerek hazırlandı. Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınım (XRD) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Adsorbanın Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyon kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının

maksimum adsorpsiyon kapasitesi (4,35 mmol/g) pH 2-3 arasındaki değerlerde gözlenirken, Cr(III)'ün çözeltide kaldığı bulunmuştur (adsorpsiyon kapasitesi = 0,007 mmol/g). Daha sonra mini kolon mezo-gözenekli silika ile doldurulup akışa enjeksiyon sistemine takılmıştır. Analit, anyonik formda sorbent ile kuvvetli bir şekilde tutulduğundan, redoks özellikleri nedeniyle 1 M HCl içindeki 0,1 M hidroksilamonyum klorür çözeltisi elüent olarak seçilmiştir. Bu şekilde, adsorplanmış Cr(VI) katyonik formda kolaylıkla elüe edilmiştir. Zenginleştirme faktörü, optimize edilmiş koşullar (pH 2, örnek yükleme hızı 2 mL/dk, örnek yükleme süresi 60 s, elüsyon akışı hızı 0,5 ml/dk, elüent hacmi: 75 µL) altında 27 olarak bulunmuştur. Optimal koşullar altında Cr(VI) için gözlenebilme sınırı 1,2 ng/L, kesinlik % RSD, 21/ saat numune frekansı ve adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü olarak mikrokolon ömrü 300 üzerinde bulunmuştur (Kim ve ark., 2009).

Diniz ve Tarley (2015) yaptıkları çalışmada, FAAS ile kromun ön-deriştirilmesi/redoks türlendirilmesi için yeni bir kromatografik olmayan yaklaşım olarak, sıralı dispersif manyetik katı faz ekstraksiyonu (DMSPE) ile bulutlanma nokta ekstraksiyonu kombinasyonunu açıklanmaktadır. Metot, Cr(VI) 'nın pH 5,0'de amin grubu içeren Fe₃O₄/SiO₂ nano partikülleri ile ön-deriştirilmesine, bunun ardından da 4-(2-tiyazolilazo) resorsinol (TAR) ile metalik bir kompleks halinde Cr(III)'ün bulutlanma noktası ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Her iki yöntemin performansında önemli rol oynayan değişkenler, faktöriyel dizayn tasarımı ile optimize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, 45,0 mL'lik numunedeki Cr(VI) iyonları, 1 dakika boyunca 25 mg manyetik nano parçacıklar üzerine konsantre edilmiş ardından 0,5 mL 2,5 mol/L HCl ile elüsyonu yapılmıştır. Cr(III) içeren sulu faz daha sonra bulutlanma nokta ekstraksiyonu prosedürüne tabi tutulmuştur (Diniz ve Tarley, 2015).

Rossi ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada; katı faz ekstraksiyon tekniğine dayanan akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak Cr(III) varlığında sorbent üzerinde seçimli olarak tutunan Cr(VI) iyonlarının zenginleştirilme koşullarını incelemişlerdir. Bu yöntemde Cr(VI) derişimi FAAS ile ölçülmüştür. Sorbent olarak laboratuarda sentezlenmiş stiren-divinilbenzen (%1 çapraz bağlanmış) reçinesi kullanılmıştır.

Cr(VI) zenginleştirilmesi için en verimli değerler numune pH'sı 3, numune akış hızı 50 ml/dk, elüsyon hızı ise 7,5 ml/dk olarak bulunmuştur. Cr(VI)'nın maksimum verimliliği pH 3 'te (73,3 mg/g reçine) bulunmuştur. Numune akış hızı olarak 30-60 mL/dk aralığında çalışılmıştır. 50 mL/dk üzerindeki hızlarda kromun tutunmasında azalmalar görülmüştür. Cr(VI)'nın kolondan sıyırılması için elüent olarak 2 M nitrik asit kullanılmıştır. Yöntemin standart sapması (RSD) on tekrarlı ölçüm için % 4,2 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 0,034 µg/L bulunmuştur. Bu değerin 3 katı alınarak tayin limiti 0,11 µg/L bulunmuştur. Bu çalışma su örneklerine uygulanmış ve suda bulunan anyonlar anyon değiştiricinin kapasitesinde herhangi bir azalmaya yol açmamıştır. Sentezlenen bu sorbentin karmaşık sulu matrislerde kullanılabileceğinin mümkün olduğu ortaya konulmuştur (Rossi ve ark., 2017).

Liu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada bis-pirazolil grubu bağlı mezo gözenekli silika SBA-15'i sentezleyerek yeni bir adsorban elde etmişlerdir. Zenginleştirme çalışmaları için kesikli katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. Yeni sentezlenen bu adsorban madde, Cr(VI) varlığında Cr(III) için yüksek seçiciliğe, iyi kimyasal ve mekanik stabiliteye ve Cr(III) için tatmin edici adsorpsiyon kapasitesine (72,5 mg/g) sahiptir. Bu adsorban, Cr(III) 'ün adsorpsiyonu ve Cr(VI)'nın belirlenmesi için kullanılmıştır. Buna göre, modifiye SBA-15, Cr(III)'ü uzaklaştırmak için SPE adsorbanı olarak kullanılmış ve bunu takiben numunede Cr(VI) tayini ICP-AES ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntemde düşük LOD (0,0284 µg/L) değeri ve mükemmel bir doğrusallık (1-20 µg/mL, $r^2 = 0,9999$) elde edilmiştir (Liu ve ark., 2017).

Fernandez ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada kırmızı şaraptaki Cr(VI)'yı tayin etmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde tersiyer amin (ALQUAT 336) emdirilmiş grafen oksit adsorban olarak kullanılmıştır. ALQUAT 336, Cr(III) varlığında Cr(VI)'nın seçici olarak ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılan ticari bir anyon değiştirici ekstraktandır. Geliştirilen yöntemde Cr(VI) tayinleri, doğrudan katı üzerinde, X-ışını floresans spektrometresi ile yapıldı. Adsorpsiyon yoluyla Cr(III) varlığında Cr(VI)'yı seçici olarak katı faz ekstraksiyon yöntemiyle ayırmışlardır. Geliştirilen yöntemde ön deriştirme faktörü 10^4 olarak

bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı şarap örnekleri için 0,35 µg/L bulunmuştur (Fernandez ve ark., 2018).

Akhtar ve arkadaşları (2018) yaptıkları bu çalışmada, enfiye ürünlerinin yapay tükürük ekstrelerinde krom türlerinin (Cr^{3+} ve Cr^{6+}) tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde Cr^{3+} , elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmeden önce noniyonik yüzey aktif madde (Triton X-114) içinde hapsedilmiş 8-hidroksikinolin ile kompleksleştirilmiştir. Diğer taraftan, ekstrakte edilebilir toplam Cr, bir indirgeme maddesi olarak Na_2SO_3 kullanılarak Cr^{6+} 'dan Cr^{3+} 'e indirgenerek belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem için çeşitli parametreler optimize edilmiştir. En uygun koşullar altında, önerilen yöntem için zenginleştirme faktörü ve LOD sırasıyla 60 ve 0,04 µg/L olarak rapor edilmiştir (Akhtar ve ark., 2018).

Baranik ve arkadaşları (2018) yaptıkları bu çalışmada arsenik ve krom türlerinin belirlenmesi için grafen oksit ve Al_2O_3 ile hazırladıkları nano kompoziti sorbent olarak kullanmışlardır. Yeni nanokompozit ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$), pH 5'teki arsenitlerin varlığında arsenatlara karşı, pH 6'da kromat anyonlarının varlığında krom (III) iyonlarına karşı seçicilik gösterir. Langmuir adsorpsiyon modeline dayanarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi, As(V) ve Cr(III) için sırasıyla 43,9 mg/g ve 53,9 mg/g'dir. Nanokompozit, su örneklerinden As(V) ve Cr(III) iyonlarının ön deriştirilmesinde katı adsorban olarak kullanılmış ve bu iyonların derişimleri enerji dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF) kullanılarak belirlenmiştir (Baranik ve ark., 2018).

Behzad ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada triazin grubu ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri kullanılarak çevresel numunelerde Cr(VI) adsorpsiyonu ve tayini incelenmiştir. Sentezlenen adsorban, katı faz ekstraksiyon yöntemi ile kromat anyonlarının adsorpsiyonunda ve ön deriştirilmesinde kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ı, adsorbat derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması üzerindeki etkileri optimize edilmiştir. pH 3'te Cr(VI) giderim verimi % 85,8 olarak elde edilmiştir. Maksimum

adsorpsiyon kapasitesi, 0,1 g/L'lik adsorban dozu ile 75,0 mg/L'lik Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunda 170,68 mg/g olarak bulunmuştur. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak doğrusal olmayan regresyon analizi ile incelemişler ve elde edilen sonuçlar, bu verilerin Langmuir denklemine Freundlich denkleminde daha iyi uyduğunu göstermiştir. Kinetik analiz, adsorpsiyon işleminin Psedö ikinci dereceden kinetik model ile başarıyla açıklandığını ortaya koymuştur. Termodinamik araştırma, adsorpsiyon işleminin endotermik, spontane ve doğada uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yeni adsorban, çeşitli çevresel örneklerde Cr(VI) anyonlarının belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Behzad ve ark., 2016).

Tiwari ve arkadaşları (2016) yaptıkları bu çalışmada Cr(III) ve Cr(VI)'nın zenginleştirilmesi ve ayrılması için katı faz ekstraksiyon tekniğini kullanmışlardır. Cr(III) ve Cr(VI)'nın derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Reçine üzerindeki alıkonan Cr(III) iyonları, 0,2 M HNO₃ ile desorbe edilmiştir. Çeşitli kimyasal ve akış parametrelerinin Cr(III) adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. 300 s ön deriştirme süresi için ön deriştirme faktörü ve LOD değeri sırasıyla 76 ve 0,14 ng/mL olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma % 1,0 (n = 6) olarak bulunmuştur. Toplam krom tayini, hidroksilamin hidroklorür kullanılarak Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinden sonra yapılmıştır. Cr(VI) konsantrasyonu, Cr(III) konsantrasyonunun toplam krom konsantrasyonundan çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Önerilen yöntem endüstriyel su örneklerine uygulanmış ve geri kazanım değerleri > % 95 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin doğruluğu, NIST, ABD tarafından tedarik edilen standart referans materyali (SRM 1643e, sudaki eser elementler) analiz edilerek incelenmiştir (Tiwari ve ark., 2016).

Sharma ve arkadaşları (2016) yaptıkları bu çalışmada sorbent olarak 1,10-fenantrolini Amberlite XAD-16 üzerine immobilize ederek yeni bir şelat reçinesi sentezlemişler ve akışa enjeksiyon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Cr(III)'ün ön deriştirilmesini incelemişlerdir. Akışa enjeksiyon yöntemi kullanılarak Cr(III) derişimleri FAAS ile tespit edilmiştir. Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirmek için hidroksilamin hidroklorür kullanılmıştır. 120 sn ön deriştirme süresi kullanılarak ön

deriştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 84 ve 0,09 ng/mL olarak bulunmuştur. 100 µg/L seviyesindeki hassasiyet (% RSD) % 1,0 olarak bulunmuştur. Cr(III) ölçümleri için doğrusallık 580 µg/L derişime kadar bulunmuştur. Bu yöntemin geçerliliği NIST, ABD tarafından tedarik edilen SRM 1643e (Sudaki İz Elementleri) kullanılarak yapılmıştır (Sharma ve ark., 2016).

Wei ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada iminodiasetik asit immobilize edilmiş manyetik nano partiküller sentezlenmiştir. Hazırlanan bu sorbentin, Cr(III) ve Cr(VI) içeren çözeltiden pH 2,5 ile 3,5 aralığında Cr(VI)'yı kantitatif olarak adsorpladığı, pH 4,0-9,0 aralığında ise sadece Cr(III)'ü adsorbe ettiği gözlenmiştir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak zenginleştirme çalışmaları sonucunda elüeatadaki Cr(VI) derişimleri GFAAS ile tespit edilmiştir. Cr(VI)'yı elüe etmek için 1,5 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğunu onaylamak için sertifikalı referans malzeme olan GSBZ50009 kodlu çevresel su numunesi kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli su numuneleri analiz edilmiş olup eser seviyedeki krom için tatmin edici sonuçlar bulunmuştur (Wei ve ark., 2017).

Parvizi ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada Cr(VI) iyonlarını seçici olarak ekstraksiyonu için ultrasonik destekli dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada sorbent olarak kullanılan TMP nano partikülleri, fonksiyonel monomer olarak metakrilik asit, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat, başlatıcı olarak 2,2-azobizobütironitril, ligand olarak 1,5-difenilkarbazit, çözücü olarak metanol ve bir şablon iyon olarak Cr(VI) kullanılarak çökeltme polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen malzemenin boyutu 70-140 nm aralığında bulunmuştur. Ekstraksiyon verimini etkileyen pH, çözelti sorbent miktarı, desorpsiyon gibi değişkenler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Metot için optimum koşullar; çözeltinin pH'sı = 1,0; sorpsiyon için sonikasyon süresi = 10 dk; TMP miktarı = 10 mg; elüent tipi ve konsantrasyonu: NaOH / EDTA 0,5/0,1 mol/L; elüent hacmi = 200 µL; desorpsiyon için sonikasyon süresi = 2 dk olarak bulunmuştur. Optimize edilmiş koşullar altında, Cr(VI) yönteminin tespiti için LOD değeri ve bağıl standart sapma sırasıyla 8,0 ng/L ve < % 7 olarak bulunmuştur (Parvizi ve ark., 2018).

Chen ve arkadaşları (2015) bu çalışmada kapiler elektroforez ile indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi kullanılarak gıdalarda Cr(III), Cr(VI) ve krom-pikolinat kompleksinin eşzamanlı analizi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde; Cr(III), tek bir yüklü Cr-DCTA^- kompleksi oluşturmak üzere trans-1,2-diaminosikloheksan-N,N,N',N'-tetraasetik asit (DCTA) ile şelatlanmıştır. Daha sonra, Cr(VI), Cr-DCTA ve CrPic , -13 KV'lık bir ayrılma voltajı altında 8 dakika içinde kapiler elektroforez ile ayrılmış ve ardından ICP-MS ile derişimleri ölçülmüştür. Cr(VI), Cr(III) ve krom-pikolinat kompleksi için LOD değerleri sırasıyla 0,10, 0,18 ve 0,20 ngCr/mL olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem ile Cr(VI), Cr(III) ve krom-pikolinat kompleksi için % 93-103 geri kazanım değerleri ile $n = 5$ olmak üzere < 6 % RSD değerleri elde edilmiştir (Chen ve ark., 2015).

Karimi ve arkadaşları (2016) bu çalışmada elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmeden önce iyonik sıvıyla kaplanmış manyetik nanopartiküller ile krom (VI) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemini rapor etmişlerdir. Bu yöntemde pH 5'de Cr(VI) iyonları 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-florin ile şelatlanmış ve sonra da iyonik sıvı 1-heksadesil-3-metilimidazolium bromür ile kaplanmış manyetik nanoparçacıkların üzerine ekstrakte edilmiştir. Adsorplanan analit, 350 μL nitrik asit çözeltisi (2 mol/L) kullanılarak geri ekstrakte edilmiş ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Toplam krom, asidik ortamda KMnO_4 kullanılarak Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksitlenmesiyle belirlenmiştir. Optimum koşullar altında Cr(VI) için zenginleştirme faktörü ve LOD değeri sırasıyla 112 ve 0,003 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur. Yöntemin 0,01-0,50 $\mu\text{g/L}$ arasında doğrusal dinamik bir aralık sergilediği bulunmuştur. Varyasyon katsayısı ($n = 6$), 0,3 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon seviyesindeki Cr(VI) için % 3,2 bulunmuştur (Karimi ve ark., 2016).

Yamini ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bu çalışmada Cr(VI)'nın ekstraksiyonu ve indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi ile tayini için sorbent olarak iyonik sıvı ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetik nanopartiküller (MNP) sentezlenmiştir. Cr(VI)'nın ekstraksiyon etkinliğini etkileyen farklı parametrelerin optimizasyonu için deneysel tasarım ve cevap yüzeyi

metodolojisi kullanılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, % 3,0-5,0 aralığında bağıl standart sapmalar ($n=4$) ile % 25-33 aralığında ekstraksiyon geri kazanımları elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının $0,1 \mu\text{g/L}$ olduğu bulunmuştur. Doğrusal kalibrasyon grafiği, 0,9958 korelasyon katsayısı ile $0,5-200 \mu\text{g/L}$ aralığında elde edilmiştir. Yöntem bazı tabakhane atık su örneklerinde seçici bir şekilde Cr(VI) iyonlarının ekstraksiyonu ve tayini için başarıyla uygulanmıştır (Yamini ve ark., 2017).

Islam ve arkadaşları (2016), krom iyonlarının türleştirilip ardışık olarak FAAS ile belirlenmesi için trietilentetramin ile modifiye edilmiş manyetik ile kaplanmış grafen oksit kullanımını rapor etmişlerdir. Yöntem, hazırlanan adsorbanın seçimli olarak pH 2,0'de Cr(VI) iyonlarını ve pH 8,0'de ise Cr(III) iyonlarını tutmasına dayanmaktadır. Teknik, kesikli SPE olarak uygulanmış ve katı sıvı ayrımı manyetik olarak yapılmıştır. Adsorplanan Cr(VI) iyonları, 5 mL 2 N NH_3 , Cr(III) iyonları ise 5 mL 2 M NH_4NO_3 ile elüe edilmiş ve ardından FAAS tayinleri yapılmıştır (Islam ve ark., 2016).

Janik ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bu çalışmada 1,2 veya 3 azot atomu içeren aminosilanlar kullanılarak grafen oksit (GO) tabanlı yeni adsorbanlar sentezlenmiştir. Elde edilen adsorbanlar X-ışını fotoelektron spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. Adsorbanların pH'nın 3,5 olduğu ortamda Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarına oldukça seçici olduğu bulunmuştur. Çalışmada Cr(VI) iyonlarının kantitatif olarak sorbentte tutulduğu bulunmuştur. Bu metotta Cr(VI) için gözlenebilme sınırı $0,17 \text{ ng/mL}$ bulunmuştur. Bu yöntem çeşitli su örneklerinde denenerek Cr(VI) derişimleri başarılı bir şekilde tayin edilmiştir (Janik ve ark., 2018).

Lesniewska ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bu çalışmada sorbent olarak içine difenilkarbazon katılmış polimerik malzeme sentezlenmiştir. Adsorban, dinamik koşullar altında Cr(III) iyonlarının seçici olarak ayrılması için bir katı faz ekstraksiyon maddesi olarak kullanılmıştır. pH 9,0'a sahip çözeltilerden krom (III) iyonları bu sorbent üzerinde yüksek verim ve tekrarlanabilirlikle (% 95, RSD = % 1)

tutulduğu bulunmuştur. Analitin kantitatif geri kazanımı, 0,1 mol/L EDTA ile elde edilmiştir. Cr(VI) iyonlarının konsantrasyonu, toplam krom ve Cr(III) iyonlarının konsantrasyonu arasındaki farktan hesaplanmıştır. Hazırlanan adsorbanın, Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Ca(II) iyonlarının varlığında iyi kimyasal ve mekanik stabiliteye, adsorpsiyon kapasitesine ve Cr(III) iyonlarına karşı seçiciliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, RES 10,2 atık su referans malzemesinin analizi ile kanıtlanmıştır. Geliştirilen prosedür belediye kanalizasyon örneklerinde krom türlerinin analizi için uygulanmıştır (Lesniewska ve ark., 2016).

Shirkhanloo ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan bu çalışmada; çevresel numunelerde kromun (III ve VI) uzaklaştırılması ve türlendirilmesi için yeni bir adsorban olarak amino bimodal mezo gözenekli silika nano partiküllerinin kullanımını temel alan on-line mikro kolon ön-deriştirme sistemi rapor edilmiştir. Yöntem; pH 2,0'de Cr(VI) iyonlarının geri kazanımının % 97 ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımının % 5'den küçük olmasına dayanmaktadır. Cr(VI) konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Optimal koşullar altında doğrusal kalibrasyon eğrisi 6-320 µg/L aralığında çizilmiştir. Cr(VI) için % 97 geri kazanım verimi elde edilmiştir (Shirkhanloo ve ark., 2015).

Seidi ve Majd (2017) tarafından yapılan bu çalışmada polianilin kaplı manyetik grafen oksit ile Cr(VI) iyonlarının çevresel numunelerden dispersif manyetik katı faz ekstraksiyonu rapor edilmiştir. Cr(VI)'nın zenginleştirilme işleminde katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Metal iyonlarının derişimlerinin tayini için grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. SPE yönteminde pH, sorbent miktarı, desorpsiyon süresi ve elüsyon hacmi gibi parametreler incelenmiştir. Cr(VI) içeren örneklerin pH'sı 5,6 'ya ayarlanarak Cr(VI) iyonları sorbent üzerinde adsorplanmıştır. Adsorbana tutunan Cr(VI) iyonları 2,75 mol/L H₂SO₄ çözeltisi ile elüe edilmiştir. Gözlenebilme sınırı Cr(VI) için 15 ng/L bulunmuştur. Bulunan bu yöntem su örneklerine uygulanmış ve geri kazanım verimi elde edilmiştir (Seidi ve Majd, 2017).

Sharma ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan bu çalışmada bir mini kolon politetrafloroetilen boncuk ile doldurulmuştur. Krom türleri için ön deriştirme işlemi, hat üstü katı faz ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır. Mini kolon FAAS'a bağlanarak krom derişimleri tespit edilmiştir. Maksimum ön deriştirme verimi elde etmek için pH, elüent konsantrasyonu, şelatlama maddesi konsantrasyonu, elüent akış hızı gibi etken faktörler optimize edilmiştir. pH çalışmaları hem Cr(III) hem de Cr(VI) için 2-10 aralığındaki değerlerde yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon Cr(III) için pH 1 de olurken Cr(VI) için ise pH 7 seviyesinde gerçekleşmiştir. Elüent olarak HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi maddelerle çalışılmış yapılan çalışmalar sonucunda en uygun elüent 0,5 mol/L HNO₃ bulunmuştur. Çalışmada elüent akış hızları 2-7 mL/dk aralığında incelenmiştir. Cr(III) ve Cr(VI)'nın hem adsorpsiyonu hem de desorpsiyonun en iyi şekilde olması için 5 mL/dk en ideal süre olarak bulunmuştur. Matriks iyonlarının etkisini incelemek için iyon bakımından zengin çevresel su örnekleri kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda etkilerinin % 5 'in altında olduğu bulunmuş olup bu seviyenin tolere edilebilir bir seviye olduğu söylenmiştir. Yöntemde Cr(III)'ün gözlenebilme sınırı (LOD) 0,13 µg/L ve Cr(VI)'nın ise 0,14 µg/L'dir. Optimize edilmiş bu yöntem nehir sularına başarıyla uygulanmıştır (Sharma ve ark., 2019).

Kazemi ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada manyetik grafen oksit ile krom iyonlarının dispersif mikro katı faz ekstraksiyonunun ardından alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini rapor edilmiştir. Cr(III) ve Cr(VI)'nın ekstraksiyonu pH 1 ile 12 aralığındaki değerlerde incelenmiştir. Cr(VI) için en uygun pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Cr(VI)'yı elüe etmek için HNO₃, HCl, metanolde HNO₃, asetonda HNO₃ ve ayrıca metanol gibi çözeltiler incelenmiştir. En uygun çözelti metanolde nitrik asit çözeltisi olarak bulunmuştur. Nitrik asit konsantrasyonunun etkisi 0,1-1,5 mol/L arasındaki değerlerde incelenmiş 0,5 M en verimli nitrik asit konsantrasyonu olarak bulunmuştur. İnceleme sonucu optimum desorbe edici çözelti olarak metanolde 0,5 mol/L nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmada elüent hacmi 200 ile 1000 µL aralığındaki değerlerde incelenmiş ve 300 µL çözelti hacmi yeterli bulunmuştur. Ekstraksiyon verimi için 1 ile 10 dk arasındaki sürelerde çalışılmış 3 dk sürenin uygun olduğu rapor edilmiştir. En uygun sorbent

miktarını bulmak için 2 ile 10 mg arasındaki değerlerde çalışılmış 6 mg sorbent kullanıldığında en iyi deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Maksimum uygulanabilir örnek hacmini bulmak için 10 ile 150 mL arasındaki hacimlerde çalışılmış ve en uygun hacim 100 ml numune çözeltisi bulunmuştur. Yabancı iyonların Cr(VI)'nın ekstraksiyon verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla 10 µg/L Cr(VI) içeren çözeltiye çeşitli iyonlar eklenmiş ve tayinde oluşan hataların % 5'den düşük olduğu bulunmuştur. 25 µg/L olarak Cr(VI) içeren numune kullanılarak sekiz bağımsız analiz yapılmış ve RSD % 4 olarak bulunmuştur. Cr(VI) için lineer kalibrasyon eğrisinin tayin aralığı 0,5-50,0 µg/L bulunmuştur. Bulunan bu yöntem su örneklerine uygulanarak Cr(VI) ve Cr(III) derişimlerinin tayini için başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans malzemelerin analiz edilmesiyle değerlendirilmiştir (Kazemi ve ark., 2017).

Huang ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada, Cr(III), Cd(II) and Pb(II) iyonları tris(2-aminoethyl)amin bağlı silika jel üzerinde zenginleştirilmiştir. Adsorbanın Cr(III) adsorpsiyon kapasitesi pH 4,0'de 32,72 mg/g olarak rapor edilmiştir. Analitlerin zenginleştirilmelerine pH'nın, çalkalama süresinin, numune akış hızı ve hacminin, elüsyon koşulunun ve matriks iyonların etkileri araştırılmıştır. Adsorbe edilmiş metal iyonları, 5 mL 0,1 M HCl ile kantitatif olarak elüe edilmiştir. Optimum koşullar altında bağıl standart sapmanın % 4,0'den daha az (n = 11) olduğu rapor edilmiştir (Huang ve ark., 2008).

Sivrikaya ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, tris(2-aminoethyl)amin bağlı silika jel kullanılarak Pd(II) iyonlarının hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile zenginleştirilmesi incelenmiştir (Sivrikaya ve ark., 2017).

Literatür incelemesi sonunda tris(2-aminoethyl)amin bağlı silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile Cr(III) varlığında seçimli olarak zenginleştirilmesi konusunda bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Hat üstü katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirme çalışmasında Cr(VI) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. FAAS'ın çalışma koşulları, üretici firmanın önerdiği şekliyle ayarlandı. FAAS ile Cr(VI) ölçümü hava asetilen alevinde yapıldı. Asetilen akış hızı 1,8 mL/dk, slit aralığı 0,5 nm, lamba akımı 6 mA, dalga boyu 357,9 nm olarak ölçüm koşulları ayarlandı.

Deneysel çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümleri Schott marka CG 840 model pH metre ile ölçüldü. Bu çalışmada kesikli (batch) adsorpsiyon deneylerinde IKA marka KS 4000i model sıcaklık kontrollü inkübatör çalkalayıcı kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada Merck firması tarafından üretilmiş analitik saflıkta kimyasallar (Hidroklorik asit (% 30), nitrik asit (% 65), amonyak (% 25)) ile etanol, dietileter ve toluen gibi organik çözücüler kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında, seyreltilmesinde ve çalışmanın diğer tüm aşamalarında destile deiyonize su (Milli-QMillipore 18,2 MΩ/cm direnci) kullanıldı.

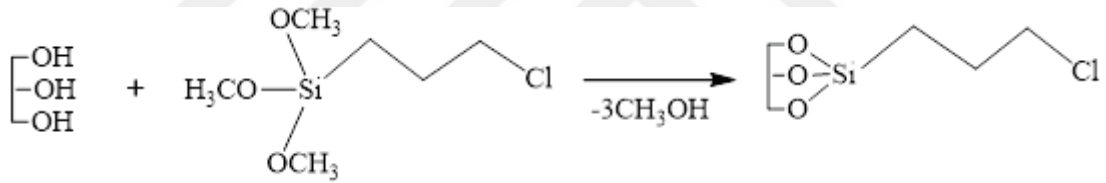
Çalışmada kullanılan standart Cr(VI) çözeltileri, $K_2Cr_2O_7$ 'den derişimi 1000 mg/L olarak hazırlanan Cr(VI) çözeltisinin günlük olarak art arda seyreltilmesiyle elde edildi. Standart Cr(III) çözeltileri ise 1000 mg/L derişimdeki standart Cr(III) çözeltisinin (Merck) günlük olarak art arda seyreltilmesiyle hazırlandı. Çözeltilerin

pH değerlerini ayarlamak için seyreltik 0,1 ve 1 mol/L NaOH ve HCl çözeltileri kullanıldı.

3.3. Tris(2-aminoetil)amin Bağlı Silika Jelin Sentezi

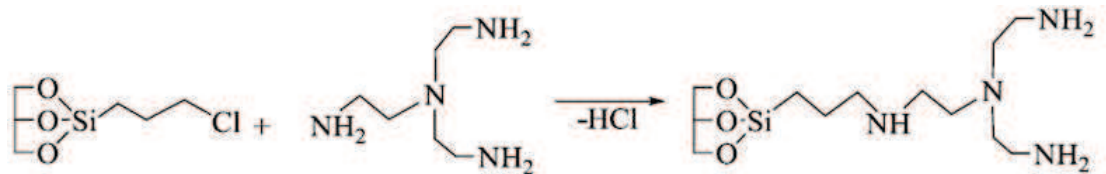
Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentezi daha önce yapılan çalışmada verilmiştir (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018). Önce saf silika jel, 6 M HCl içine konularak 4 saat refluks edildi ve sonra süzülerek deiyonize su ile yıkandı. Silika jel 150 °C sıcaklıkta kurutularak aktifleştirilmiş silika jel elde edildi.

Aktifleştirilmiş silika jel toluen içinde 3-kloropropiltrimetoksilan ile azot atmosferi altında 90 °C sıcaklıkta reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün olan kloro silika (Cl-SG) süzüldü. Sonra sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkanıp 60 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutuldu. Cl-SG'nin sentez reaksiyonu Şekil 3.1.'de verildi.



Şekil 3.1. Kloro silikanın sentez reaksiyonu (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018).

Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentezi için 3 mL trietilamin varlığında kloro silika tris(2-aminoetil)amin ile susuz toluen içinde 90 °C sıcaklıkta azot atmosferi altında mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün olan tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel (TRIS-SG) süzüldü ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkanıp 60 °C sıcaklıkta 6 saat kurutuldu. TRIS-SG'nin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.'de verildi (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018).



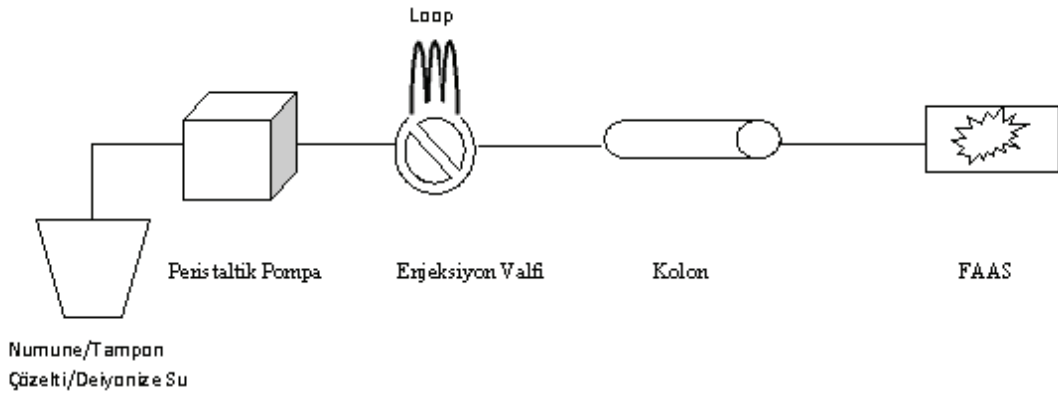
Şekil 3.2. TRIS-SG'nin sentez reaksiyonu (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018).

Manyetik TRIS-SG, demir(II) sülfat ve demir(III) klorür kullanılarak litratüre göre hazırlandı (Oliveira ve ark., 2002). Cr(VI) iyonlarının zenginleştirilmesinde beklenen verim alınamadığından sonuçlar verilmedi.

3.4. Hat Üstü Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu

Çalışmada kullanılacak tüm plastik ve cam malzemeler bir gece % 10 HNO₃ (v/v) çözeltisi içinde bekletildi. İkinci aşamada ise bu malzemeler destile deiyonize su ile yıkandı.

Kolon katı faz prosedürünü optimize etmek için numune akış hızı, elüent akış hızı, pH, elüent türü, elüent hacmi ve matriks iyonlarının etkileri incelendi. Kolon katı faz ekstraksiyonu deneylerinde 6 cm uzunluğunda ve 0,4 mm iç çapında bir cam kolon (Omnifit) kullanıldı. Kolona hazırlanan TRIS-SG dolduruldu. Kolonun bir ucu tygon tubingler ile peristaltik pompaya diğer ucu da alevli AAS'ye bağlanarak akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirme çalışmaları yapıldı. Hat üstü katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirmenin şematik gösterimi Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Hat üstü katı faz ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

TRIS-SG ile doldurulmuş olan kolon akışa enjeksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi için uygun çalışma koşulları belirlendi. Kolonun ve silikanın üzerindeki kirliliklerin giderilmesi amacıyla deiyonize su ile yıkandı. Kolonun şartlandırılması için belirli pH'daki tampon çözelti 5 mL/dk akış hızında 30 saniye süreyle kolondan geçirildi.

Hazırlanan Cr(VI) çözeltisi şartlanan kolon üzerinden 5 mL/dk akış hızında 1 dakika süreyle kolondan geçirildi. Kolon 5 mL/dk akış hızında 30 saniye süreyle deiyonize su ile temizlendikten sonra kolonda tutunan 3M HCl içinde % 3 tiyoüre çözeltisi ile elüent çözeltileri ile 5 mL/dk akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de ölçülen absorbanslar kaydedildi.

3.5. Geliştirilen Yöntem İle Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen bu yöntemin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla birçok su örneğinde Cr(VI) derişimleri tayin edildi. Su örnekleri Sakarya ilinden toplandı. Bu örnekler çeşme suyu (laboratuvardaki musluktan), Çark deresinden alınan nehir suyu hazır olarak satılan şişe suları, Karadeniz'den alınan deniz suyu, üniversitede bulunan kaynaktan alınan kaynak suyu, destile su ve Sapanca gölünden alınan göl suyudur. Hidroklorik asit ile pH'sı yaklaşık 1,0 yapılan su örnekleri 0,45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz membrandan geçirilerek süzme işlemi yapıldı. Su numuneleri geliştirilen yöntemin optimum şartlarında TRIS-SG doldurulmuş kolondan geçirilerek alevli AAS ile Cr(VI) derişimleri tayin edildi.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

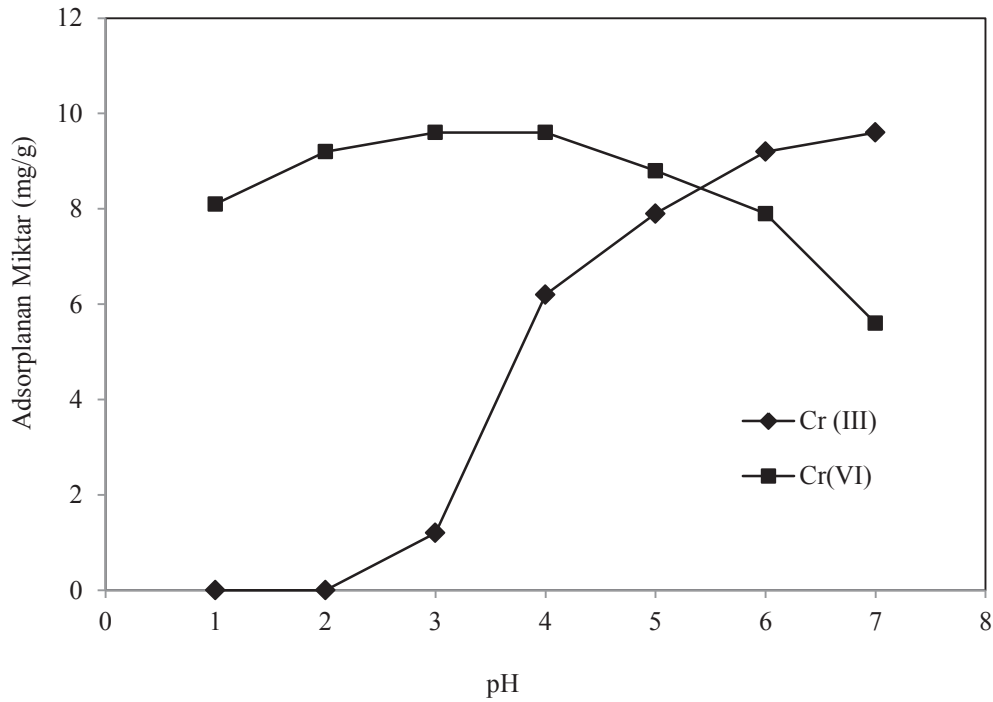
4.1. Modifiye Silika Jel ile Cr(III) ve Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu

Modifiye silika jel (TRIS-SG) üzerinde Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltinin başlangıç pH'sının etkisini incelemek amacıyla 10 mg/L derişimde ve pH'ları 1,0 ile 7,0 arasında değişen 25 mL hacminde her bir iyonun çözeltisi ayrı ayrı hazırlandı. Çözelti pH'larını ayarlamak için 0,1 ve 1 M HCl ile NaOH çözeltileri kullanıldı. Sonra hazırlanan bu çözeltilerin içine 25 mg TRIS-SG ilave edildi ve dört saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonrasında süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen çözeltilerdeki krom iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1.'de verildi. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin başlangıç pH değerleri ile değişimi ise Şekil 4.1.'de gösterildi.

Tablo 4.1. TRIS-SG ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH	Cr(III)		Cr(VI)	
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	10,0	0	1,9	8,1
2	10,0	0	0,8	9,2
3	8,8	1,2	0,4	9,6
4	3,8	6,2	0,4	9,6
5	2,1	7,9	1,2	8,8
6	0,8	9,2	2,1	7,9
7	0,4	9,6	4,4	5,6

Cr(III) iyonlarının pH 1,0 ve 2,0 değerlerinde TRIS-SG üzerinde adsorplanmadığı ve pH'nın artmasıyla Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı bulundu. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun pH'nın 1,0'den 3,0'e kadar artmasıyla çok az arttığı sonrasında pH 7,0'ye kadar hafifçe azaldığı bulundu.



Şekil 4.1. Çözeltinin başlangıç pH'sı ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun değişimi

Sonuçta; TRIS-SG adsorbanı, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının bulunduğu çözeltiden Cr(VI) iyonlarını asidik pH değerlerinde (pH 1,0 ve 2,0) seçimli olarak adsorplayabilmektedir. Bu bulgu, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının bulunduğu çözeltide Cr(VI) iyonlarının seçimli olarak tayin edilebileceği yeni bir analitik yöntem geliştirilmesine temel oluşturmaktadır. Bundan sonraki deneylerde Cr(VI) iyonlarının hat üstü kolon katı faz ekstraksiyonu için optimum pH değeri 2,0 olarak kullanıldı.

4.2. Modifiye Silika Jel ile Cr(VI) İyonlarının Hat Üstünde Zenginleştirilmesi

4.2.1. Elüent türü etkisi

Çalışmada en uygun elüenti tespit etmek amacıyla elüent çözeltisi olarak HCl, HNO₃ ve tiyoüre içeren HCl çözeltileri kullanıldı. Bu amaçla, 200 µg/L Cr(VI) içeren çözeltiler, numune akış hızı ve elüent akış hızı dakikada 5 mL olacak şekilde kolondan geçirilerek akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirme işlemi yapıldı. Elüent hacmi 1000 µL alınarak çeşitli elüentler ile kolonda adsorplanan Cr(VI)

iyonları elüe edildi. Tablo 4.2.'de her bir elüent kullanıldığında alevli AAS'de okunan absorbandslar verildi.

3 M HCl çözeltisi içinde % 3 tiyoüre kullanıldığında en yüksek absorbands değeri elde edildiği görüldü ve bu nedenle çalışmada uygun elüent çözeltisi olarak % 3 tiyoüre içerisinde 3 M HCl çözeltisi seçildi.

Tablo 4.2. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent türünün etkisi

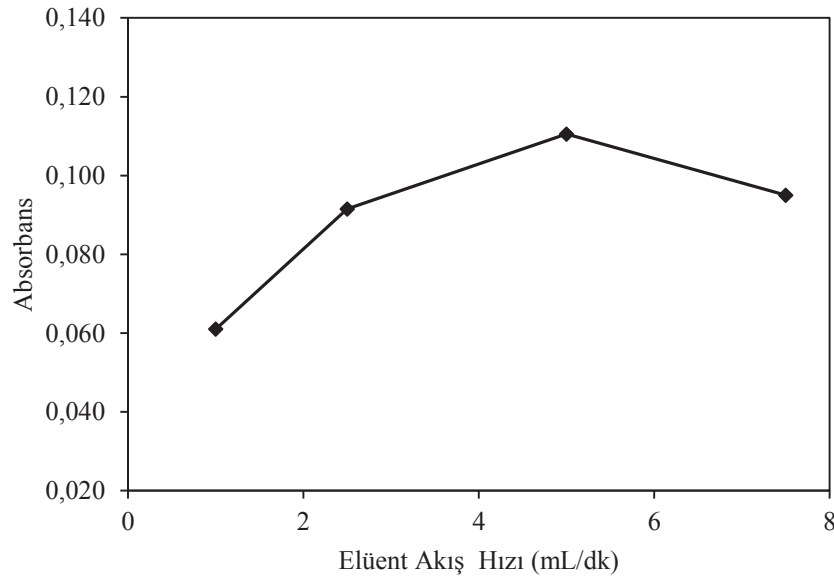
Elüent	Absorbans
1 M HCl	0,027±0,002
2M HCl	0,053±0,001
1 M HNO ₃	0,019±0,002
2 M HNO ₃	0,067±0,002
1 M HCl içinde % 1 Tiyoüre	0,073±0,002
1 M HCl içinde % 3 Tiyoüre	0,077±0,002
2 M HCl içinde % 1 Tiyoüre	0,085±0,002
3 M HCl içinde % 3 Tiyoüre	0,111±0,002

4.2.2. Elüent akış hızı etkisi

TRIS-SG doldurulmuş kolon kullanılarak Cr(VI) iyonlarının hat üstü zenginleştirme çalışmasında elüent akış hızı etkisinin incelenmesi için, 200 µg/L derişimdeki Cr(VI) iyonu içeren çözeltiler 5 mL/dk numune akış hızında bir dakika boyunca hat üstü zenginleştirme düzeneğinden geçirildi. Tutunan Cr(VI) iyonlarını elüe etmek için 1000 µL hacmindeki 3 M HCl içinde % 3 tiyoüre çözeltisi kullanıldı. Elüentin akış hızı 1,0 ile 7,5 mL/dk arasında değiştirilerek en yüksek absorbandsın elde edildiği elüent akış hızı belirlendi. Tablo 4.3.'te Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde değişik elüent akış hızlarında elde edilen absorbandslar verildi. Elde edilen absorbandslar yardımıyla çizilen grafik Şekil 4.2.'de gösterildi. Elde edilen absorbandslar sonucunda en yüksek absorbandsın 5 mL/dk elüent akış hızında elde edildiği bulundu ve çalışmanın diğer kısımlarında elüent akış hızı 5 mL/dk olarak kullanıldı.

Tablo 4.3. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızının absorbansa etkisi

Elüent Akış hızı (mL/dk.)	Absorbans
1	0,061±0,001
2,5	0,092±0,001
5	0,111±0,001
7,5	0,095±0,001



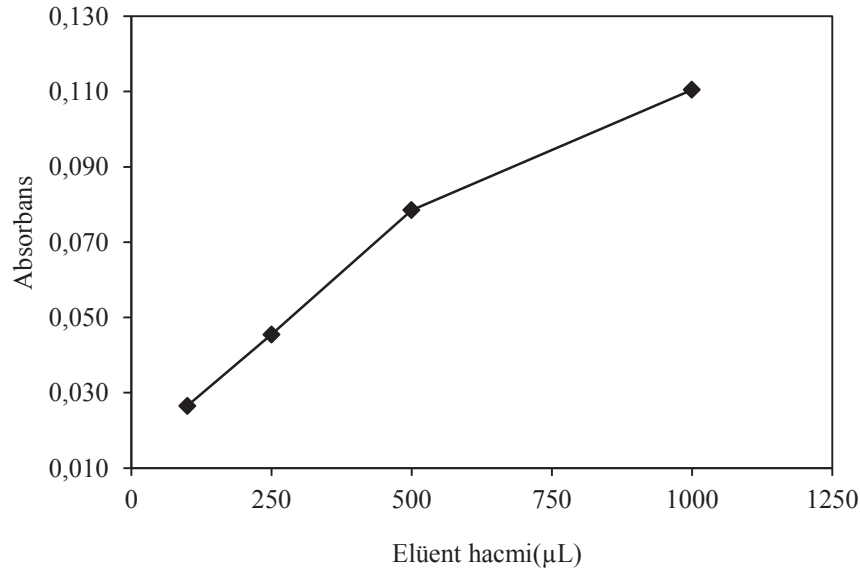
Şekil 4.2. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızı ile absorbansın değişimi

4.2.3. Elüent hacmi etkisi

Elüent hacminin etkisini incelemek için 200 µg/L Cr(VI) iyonu içeren çözeltiler 5 mL/dk akış hızında bir dakika boyunca hat üstü zenginleştirme düzeneğinden geçirildi. Kolon üzerinde tutunan Cr(VI) iyonlarını elüe etmek için hacimleri 100 ile 1000 µL arasında değişen 3 M HCl içerisinde %3 tiyoüre çözeltileri kullanıldı. Elüentler 5 mL/dk akış hızında sistemden geçirildi ve elde edilen absorbanslar Tablo 4.4.'te verildi. Cr(VI) iyonlarının TRIS-SG üzerinden elüsyonunun elüent hacmi ile değişimi ise Şekil 4.3.'te gösterildi. Sonuçlar incelendiğinde maksimum absorbans değerini 1000 µL hacminde elüent kullanıldığında elde edildiği görülmektedir ve bu nedenle optimum elüent hacmi olarak 1000 µL kullanıldı. Daha düşük elüent hacmi kullanıldığında elüsyonun tam olarak gerçekleşmediği ve ikinci elüsyonda halen Cr(VI) varlığı tespit edildiğinden bu hacimler kullanılamadı.

Tablo 4.4. Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacminin etkisi

Elüent hacmi (μL)	Absorbans
100	0,027±0,002
250	0,046±0,001
500	0,079±0,001
1000	0,111±0,001



Şekil 4.3. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacmi ile absorbansın değişimi

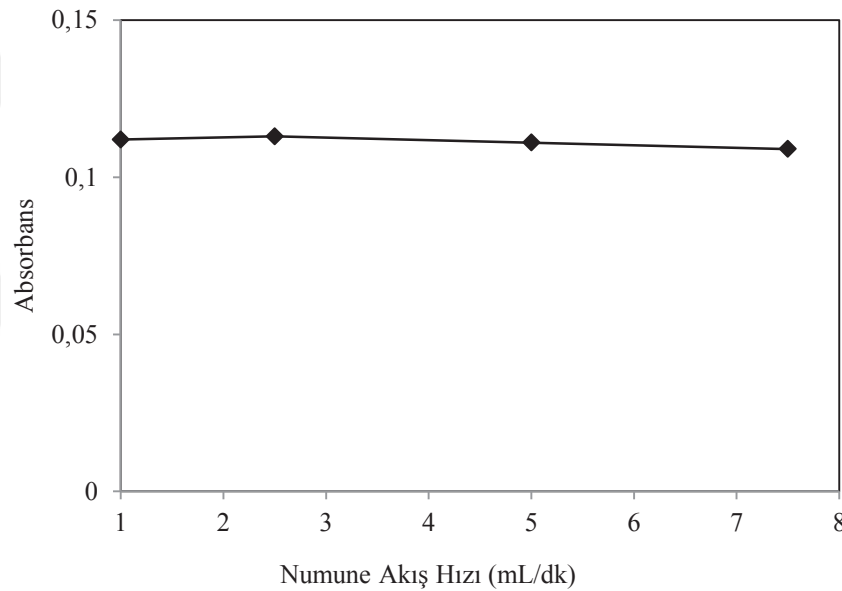
4.2.4. Numune akış hızının etkisi

TRIS-SG ile yapılan Cr(VI) hat üstü zenginleştirme işleminde en uygun numune akış hızını tespit etmek amacıyla 5 mL hacmindeki 200 μg/L Cr(VI) iyonu içeren çözeltiler, farklı numune akış hızlarında sistemden geçirildi. Tutunan Cr(VI) iyonlarını elüe etmek amacıyla 1000 μL hacmindeki 3 M HCl içerisinde % 3 tiyoüre çözeltisi 5 mL/dk hızında sistemden geçirildi. Tablo 4.5.'de Cr(VI) iyonu için alevli AAS'de okunan absorbanslar verildi. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızının absorbansla değişimi ise Şekil 4.4.'te gösterildi. Hat üstü zenginleştirme çalışmalarında yüksek numune akış hızı daha yüksek analit yüklemesine imkan sağladığı için yüksek numune akış hızları tercih edilmektedir.

Bu çalışmada incelenen tüm numune akış hızlarında elde edilen absorbans değerleri arasındaki bağıl değişim % 5'den küçüktür. Fakat optimum eüluent akış hızı 5,0 mL/dak olarak bulunduğundan dolayı, operasyonel kolaylık sağlaması bakımından bu çalışmada numune akış hızı 5,0 mL/dk olarak kullanıldı.

Tablo 4.5. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızının absorbansa etkisi

Numune akış hızı (mL/dk.)	Absorbans
1,0	0,112±0,002
2,5	0,113±0,002
5,0	0,111±0,001
7,5	0,109 ±0,001



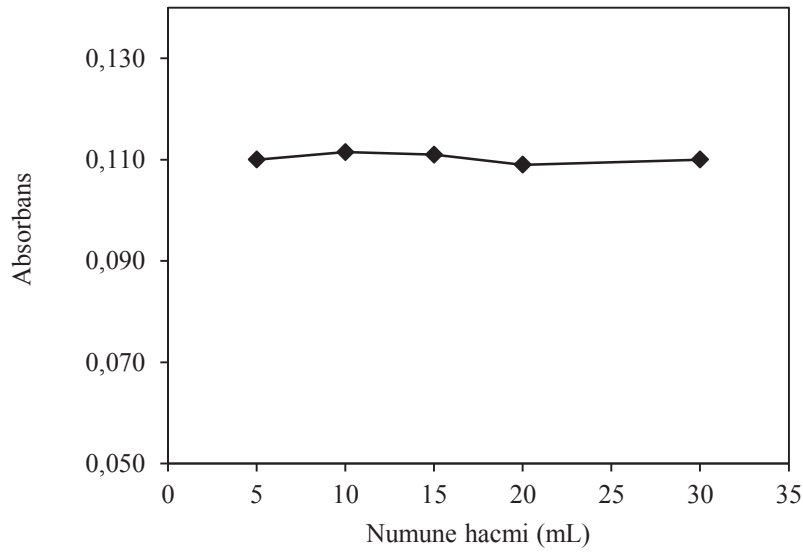
Şekil 4.4. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızı ile absorbansın değişimi

4.2.5. Numune hacminin etkisi

Değişik hacimlerde 1 µg Cr(VI) iyonu içeren çözeltiler, dakikada 5 mL numune akış hızlarında sistemden geçirildi. Tutunan Cr(VI) iyonlarını elüe etmek amacıyla 1000 µL hacmindeki 3 M HCl içerisinde % 3 tiyoüre çözeltisi dakikada 5 mL akış hızı ile sistemden geçirildi ve elde edilen absorbans değerleri Tablo 4.6.'da verildi. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile absorbansının değişimi Şekil 4.5.'te gösterildi.

Tablo 4.6. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmini absorbanza etkisi

Numune hacmi (mL)	Absorbans
5	0,110±0,001
10	0,112±0,001
15	0,111±0,001
20	0,109±0,001
30	0,110±0,001



Şekil 4.5. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile absorbanın değişimi

TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde çalışılan numune hacimleri, Cr(VI)'nın absorbanında % 5'den küçük bağıl hataya neden olduğundan sentezlenen TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde gerekli olduğu durumlarda 30 mL'nin de kullanılabileceği ne karar verildi.

4.2.6. Matriks iyonlarının etkisi

Optimize edilen yeni hat üstü zenginleştirme yöntemine numunede bulunabilecek matriks iyonlarının etkileri araştırıldı. Bu amaçla numune çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları ilave edilerek zenginleştirme işlemi yapıldı. Bu matriks iyonlarının varlığında Cr(VI) iyonları için elde edilen geri kazanım verimleri Tablo 4.7.'de verildi. Numune içerisine ilave edilen katyon ve anyonların varlığında Cr(VI) iyonlarının geri

kazanımı kantitatif olduğundan, geliştirilen yeni hat üstü zenginleştirme tekniği, matriks iyonlarının incelenen derişimlerine kadar bulunan numunelerde Cr(VI) tayini için güvenle kullanılabilir.

Tablo 4.7. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde matriks iyonlarının absorbanza etkisi

Matriks iyonları	Hazırlandığı Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)	% Geri Kazanım
Na ⁺	NaCl	1000	98±2
K ⁺	KNO ₃	500	97±3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	500	97±3
Mg ²⁺	MgCl ₂	100	98±3
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	250	96±4
Cl ⁻	NaCl	1000	98±2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	500	96±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	97±2
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	500	96±4
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₂	10	101±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	10	98±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	10	99±3

4.2.7. TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla pH'sı 2,0 olan 100 mg/L derişimde 50 mL hacminde Cr(VI) çözeltisi hazırlandı. Çözelti pH'larını ayarlamak için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Çözeltilerin içine 50 mg TRIS-SG ilave edildi ve 4 saat süre ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonrasında süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen süzüntülerde Cr(VI) derişimleri FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlardan TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 48,8±2,1 mg/g olarak hesaplandı.

4.2.8. Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yöntemin analitik özellikleri

Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde en uygun çalışma koşulları şöyledir;

Numune pH'sı: 2,0

Numune akış hızı: 5,0 mL/dk.

Uygulanabilir maksimum numune hacmi: 30 mL

Elüent: 3,0 M HCl içinde % 3 tiyoüre

Elüent Hacmi: 1000 µL

Elüent akış hızı: 5,0 mL/dk.

Modifiye silika jel ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yöntemi ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu amaçla 10 ile 250 µg/L arasındaki Cr(VI) iyonları içeren çözeltiler belirlenen en uygun şartlar altında hat üstünde zenginleştirme sistemi kullanılarak FAAS ile ölçüldü ve elde edilen absorpsiyonlar ile kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

Bu zenginleştirme yöntemi ile klasik FAAS ile Cr(VI) iyonlarının belirlenmesinde performansın karşılaştırılması için, FAAS kullanılarak zenginleştirme yapılmadan direk ölçüm ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu çalışma için 0,5 ile 2,0 mg/L Cr(VI) konsantrasyonu değişen çözeltiler hazırlandı ve kalibrasyon eğrileri çizildi.

Hat üstü zenginleştirme sistemi ile Cr(VI) iyonlarının modifiye silika jel ile önderiştirme yönteminin analitik özellikleri Tablo 4.8.'de özetlendi. Bu tabloda, kalibrasyon eğrisi denklemi, lineer çalışma aralığı, gözlenebilirlik limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), bağıl standart sapma (RSD) ve zenginleştirme faktörü (ZF) değerleri verildi.

Gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi için 10 adet kör numune çözeltisinin hat üstü zenginleştirme sistemi ile analizi yapıldı ve 10 ölçümün standart sapması (ss) hesaplandı. Gözlenebilirlik ve tayin sınırları sırasıyla standart sapmanın üç ve on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine oranından hesaplandı.

Zenginleştirme faktörü, hat üstü zenginleştirme sistemi ve FAAS ile doğrudan tayin sistemi ile elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim oranlarından hesaplandı.

Ayrıca, TRIS-SG'nin ard arda performans kaybı olmaksızın 100 kez kullanılabildiği görüldü.

Yöntemin kesinliğini belirlemek amacıyla 25 µg/L Cr(VI) içeren çözeltiler 5 kez hat üstü zenginleştirme sistemi tayin edilerek elde edildi. Elde edilen sonuçların yüzde bağıl standart sapması hesaplandı ve % 4,6 olarak bulundu.

Tablo 4.8. TRIS-SG ile Cr(VI) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin analitik özellikleri

Lineer çalışma aralığı, µg/L	10-250
Hat üstü SPE kalibrasyon denklemi (C, µg/L) (10-250 µg/L)	$A = 6 \times 10^{-4}C + 4 \times 10^{-4}$
Direk tayin yöntemi kalibrasyon denklemi (C, mg/L) (0,5- 2 mg/L)	$A = 3.5 \times 10^{-2}C - 2 \times 10^{-3}$
Zenginleştirme Faktörü	16,77
Korelasyon Katsayısı	0,9967
LOD, µg/L (3S, n = 10)	2,5
LOQ, µg/L (10S, n = 10)	8,3
RSD, %	4,6
Numune frekansı	20 /saat

4.3. Uygulama

4.3.1. Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayini

Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayini yapmak amacıyla deiyonize su örneklerine değişik derişimlerde Cr(III) ve Cr(VI) iyonları ilave edilerek numuneler hazırlandı. Bu örneklerdeki Cr(VI) derişimleri geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi ile AAS kullanılarak tayin edildi ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.9.'da verildi. Sonuçlardan Cr(VI) iyonlarının % geri kazanım değerlerinin 93 ile 101 aralığında olduğu ve numunenin içerdiği Cr(III) derişiminden etkilenmediği görülmektedir. Neticede geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi ile AAS kullanılarak Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayin edilebildiğini ortaya konuldu.

Tablo 4.9. Cr(III) varlığında Cr(VI) iyonlarının seçimli tayini (Bulunan değer ±ss).

İlave Edilen İyonların Derişimi (µg/L)		Bulunan Cr(VI) Derişimi (µg/L)	Cr(VI)'nın % Geri Kazanımı
Cr(VI)	Cr(III)		
20,0	20,0	20,2 ±0,8	101,0
20,0	50,0	19,3±0,1	96,5
50,0	20,0	50,2±0,8	100,4
10,0	100,0	9,3±0,2	93,0
100,0	10,0	100,2±0,8	100,2

4.3.2. Çevresel sularda Cr(VI) tayini

Geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi çeşitli su numunelerine uygulandı. Bunlar Çark deresi suyu, kaynak suyu, Sapanca göl suyu, Marmara denizi suyu, hazır su, destile su ve laboratuvardan alınan çeşme suyu numuneleridir. Bu çevresel su örneklerinde Cr(VI) iyonlarının miktarı tespit edilen gözlenebilme sınırının altında olduğu görülmüştür. Bu nedenle, alınan su örneklerinin içerisine 10 ve 20 µg/L konsantrasyonlarında Cr(VI) iyonları ilave edilerek geliştirilen yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği belirlendi. İlave edilen konsantrasyonlar, elde edilen sonuçlar ve geri kazanım değerleri Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Geliştirilen yöntem ile çevresel sularda Cr(VI) iyonlarının tayini

Numune	İlave Edilen (µg/L)	Tayin edilen (µg/L)	Geri kazanım (%)
Çeşme suyu	-	< LOD	-
	10	11,0±1	110
	20	21,0±2	105
Çark Deresi	-	< LOD	-
	10	9,3±1	93,3
	20	19,3±1	96,7
Deniz suyu	-	< LOD	-
	10	11,0±1	110
	20	17,7±2	83,3
Hazır şişe su	-	< LOD	-
	10	9,3±1	93,3
	20	21,0±2	105
Kaynak suyu	-	< LOD	-
	10	11,0±1	110
	20	21,0±1	105
Destile su	-	< LOD	-
	10	9,3±1	93,3
	20	17,7±1	88,3
Sapanca göl suyu	-	< LOD	-
	10	9,3±1	93,3
	20	19,3±2	96,7

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Cr(VI) iyonlarının hat üstü katı faz ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesi için literatürde bulunan farklı yöntemler Tablo 5.1.'de özetlenmiştir. Literatürde 170, 131,80 gibi yüksek zenginleştirme faktörleri (Aristidis ve ark., 2002) rapor edilmiş olmasına rağmen, birçok yöntemin zenginleştirme faktörü 10 ile 30,1 aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 5.1.). Bu çalışmada ise zenginleştirme faktörü 16,77 olarak bulunmuştur.

FAAS kullanılarak hat üstü katı faz ekstraksiyon ön deriştirme yöntemlerinin LOD değerleri 0,0012 ve 2 µg/L aralığındadır (Tablo 5.1.). Bu çalışmada LOD değeri 2,5 µg/L bulunmuş olup bu değer literatür değerleriyle örtüşmektedir. Ayrıca ETAAS ve ICP-MS kullanılan yöntemlerin LOD değerleri FAAS'dan beklenildiği gibi daha düşüktür.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki diğer çalışmalar ile mukayese edildi ve Tablo 5.2.'de verildi. Literatürdeki adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri 0,3 ile 58 mg/g (Yalçın ve ark., 2004) aralığındadır. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 0,3 mg/g olarak XAD-şellak için bulunmuşken en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 58 mg/g olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamatın kullanıldığı PTFE polimeri (Aristidis ve ark., 2002) için verilmiştir. TRIS-SG'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi (48,8 mg/g) için ise yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1. Cr(VI)'nın hat üstü ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Materyal	Cihaz	LOD (µg/L)	Zenginleştirme faktörü	Uygulama	Kaynak
Politetrafloroetilen (PTFE)	ETAAS	0,0088	30,1	Su ve Deniz suyu örnekleri	Som-Aum ve ark., 2002
N,N'-bis-(α - metilsalisiliden)- 2,2-dimetil-1,3-propanediimin (SBTD) bağlı silika jel	GFAAS	0,024	25	Saf su, musluk suyu ve yüzey suyu	Bartyzel ve ark., 2011
Manyetik - grafen oksit/trien	FAAS	1,4	10	Atık suları ve nehir suları	Islam ve ark., 2016
Chlorella vulgaris hücreleri	ETAAS	0,03	11,6	Mineralli ve nehir suları	Kim ve ark., 2009
Amino grubu bağlı Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	FAAS	1,1	16	Su örnekleri	Kristiany ark., 2015
C ₁₈ Silika jel	AAS	0,02	30	Deniz suyu	Prasada Rao ve ark., 1998
Politetrafloroetilen (PTFE) ve amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC)	FAAS	0,8	80	Doğal su örnekleri ve sertifikalı referans malzeme	Aristidis ve ark., 2002
Poliüratan köpük (PUF) ve amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC)	FAAS	2,0	28	Doğal su örnekleri, biyolojik örnekler ve sertifikalı referans malzeme	Aristidis ve ark., 2002
Amino grubu bağlı silika	FI-SPE-ETAAS	0,0012	27	Saf su, ozmoz, mineral, atık ve nehir suları	Kim ve ark., 2009
TRIS-SG	FAAS	2,5	16,77	Çeşitli su örnekleri ve sertifikalı referans malzeme	Bu çalışma

Tablo 5.2. TRIS-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
XAD-şellak	0,3	Yalçın ve ark., 2004
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel (BAPA-SG)	29,7	Akyüz ve ark., 2013
Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve poliüretan köpük (PUF)	58	Aristidis ve ark., 2002
Amino grubu bağlı silika	4,35	Kim ve ark., 2009
TRIS-SG – Silika jel	48,8	Bu çalışma

Sonuç olarak bu çalışmada Cr(VI) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ve TRIS-SG silika jel üzerine adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edildi. pH'sı 2,0'ye ayarlanmış 200 µg/L hacmindeki numunelerinin 5 mL/dk akış hızında sistemden geçirilmesinden sonra elüsyon çözeltisi olarak 100 ile 1000 µL arasında değişen 3 M HCl içerisinde % 3 tiyoüre kullanıldığında kantitatif geri kazanımların elde edilebildiği bulundu. 1000 mg/L derişimdeki Cl⁻ iyonlarının varlığında dahi kantitatif geri kazanımların elde edilebildiği bulundu. Çeşitli çevresel su numunelerden Cr(VI) iyonlarının TRIS-SG üzerinde katı faz ekstraksiyonundan sonra alevli AAS ile seçimli olarak belirlenebilmesi için yeni bir metot geliştirildi ve başarılı sonuçlar elde edildi.

KAYNAKLAR

- Akhtar, A., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Khan, M., Bilal, M., Khan, N., 2018. Application of modified cloud point extraction method for the chromium speciation in artificial saliva extracts of different snuff. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 59: 320-327.
- Aksoy, E., 2015. Aminlenmiş Amberlit Xad-4 Reçinesi İle Krom Türlemesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akyüz, E., 2013. Bis(3-aminopropil)amin Bağlı Silika Jel İle Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu ve Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G.A., Kougoulis, J., Stratis, J. A., 2002. Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium (VI) by on-line reconcentration system using a PTFE packed column. *Talanta* 57: 15-22.
- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G.A., Stratis, J. A., 2002. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. *Talanta* 58: 831-840
- Baranika, A., Gagorb, A., Queraltc, I., Marguíd, E., Sitkoa, R., Zawiszaa, B., 2018. Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide. *Talanta* 185: 264-274.
- Bartyzela, A., Cukrowskaa E. M., 2011. Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium (III) in the presence of chromium (VI) using silica gel modified by N,N-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine. *Analytica Chimica Acta* 707: 204- 209.
- Behzad, S. K., Amini, M. M., Balati, A., Ghanbari, M., Sadeghi, O., 2016. Adsorption and determination of Cr(VI) in environmental samples using triazine-modified Fe₃O₄ nanoparticles: kinetics and equilibrium modeling. *J Sol-Gel Sci Technol* 78: 446-456.
- Beni, A., Karosi, R., Posta, J., Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination. *Microchemical Journal*, 85(1):103-108, 2007.
- Bernhart, J. 1997. Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26: 3-7.

- Cespon-Romero, R.M., Yebra-Biurrun, M.C., Bermejo-Barrera, M.P., 1996. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. *Analytica Chimica Acta* 327: 37-45.
- Chen, Y., Chen, J., Xi, Z., Yang, G., Wu, Z., Li, J., Fu, F., 2015. Simultaneous analysis of Cr(III), Cr(VI), and chromium picolinate in foods using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Electrophoresis* 36: 1208–1215.
- Demir, D. 2012. Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi. Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demir, N., Göktürk, T., Akçay, O. 2014. Bazı Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal (Pb, Cd) Tayini, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 2014, 9 (2): 194-200.
- Diniz, K.M., Tarley C.R.T., 2015. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction. *Microchemical Journal*, 123: 185-195.
- Dondurmacıoğlu, F., Filik, H., 2006. Cloud Point Ekstraksiyonu İle Spektrofotometrik Cr(VI) ve Cr(III) Türleme Analizi. XX. Ulusal Kimya Kongresi, AKP-47.
- Duran, A., 2010. AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Duran, C., Bulut, V.N., Gündoğdu, A., Elçi, L., Şentürk, H.B., Tüfekçi M., 2006. Amberlit Xad-2000/Apdc Katı-Faz Ekstraksiyon Sistemi İle Krom Türlemesi. XX. Ulusal Kimya Kongresi, AKP-85.
- Fernández, L., Fernández Baldo, M., Messina, G., Bertolino, F. A., Raba, J., Aranda, P. R., 2018. Graphene-based materials as solid phase extraction sorbent for chromium (VI) determination in red wine. *Microchemical Journal* 141: 418–422.
- Göde, F., Moral, E., 2006. Chelex-100 Ve Lewatit Mp 62 Reçineleriyle Hazırlanan Katı-Faz Dolugulu Kolonlarla Krom Türleri Tayini, XX. Ulusal Kimya Kongresi, AKP-41.
- Huang, X., Chang, X., He, Q., Cui, Y., Zhai, Y., & Jiang, N. (2008). Tris (2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr (III), Cd (II) and Pb (II) from waters. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 154-160.
- Islam, A., Ahmad, H., Zaidi, N., Kumar, S., 2016. A graphene oxide decorated with triethylenetetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS. *Microchim Acta* 183: 289–296.

- Janik, P., Zawisza, B., Talik, E., Sitko, R., 2018. Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes. *Microchimica Acta* 185: 117.
- Kalfa, O. M., 2009. Nano Boyutta Adsorban Madde İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karimi, M., Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., 2016. Magnetic Nanoparticles Coated with Ionic Liquid as a Sorbent for Solid Phase Extraction of Chromium (VI) Prior to Its Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 27(1): 144-152.
- Kazemi, E., Shabani, E. M. H., Dadfarnia, S., Izadi, F., 2017. Speciation and determination of chromium ions by dispersive micro solid phase extraction using magnetic graphene oxide followed by flame atomic absorption spectrometry. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry*, 97(11): 1080–1093.
- Kim, M., Stripeikis, J., Tudino M., 2009. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. *Spectrochimica Acta Part, B* 64: 500–505.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. ve Mabuni, C., (1999). “A Critical Assessment of Chromium in the Environment”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1):1–46.
- Krishna M.V.B., Chandrasekaran K., Rao S.V., Karunasagar D., Arunachalam J. 2005. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS. *Talanta.*, 65: 135–143.
- Leśniewska, B., Jeglikowska, A., Godlewska-Żyłkiewicz, B., 2016. Chromium Speciation in Wastewater and Sewage by Solid Phase Extraction Using a New Diphenylcarbazone-Incorporated Resin. *Water Air Soil Pollut* 227: 291.
- Liu, S., Cuib, H., Lib, Yangc, Y. A., Zhang, J., Zhong, R., Zhou, Q., Linc, M., Hou, X., 2017. Bis-pyrazolyl functionalized mesoporous SBA-15 for the extraction of Cr(III) and detection of Cr(VI) in artificial jewelry samples. *MicrochemicalJournal* 131:130-136.
- López-García, I., Muñoz-Sandoval, M. J., Hernández-Córdoba M., 2017. Cloud point microextraction involving graphene oxide for the speciation of very low amounts of chromium in waters. *Talanta* 172: 8–14.
- Mitreva, M., Dakova, I., Yordanova, T., Karadjova I., 2016. Chromate surface-imprinted silica gel sorbent for speciation of Cr in surface waters. *Turk J Chem* 40: 921- 932.
- Mohan, D. ve Pittman Jr, C. U., (2006), Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water, *Journal of Hazardous Materials* B137:762–811.
- Narin, İ., Sürme, Y., Soylak, M., Doğan, M., 2006. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin. *Journal of Hazardous Materials* B136: 579–584.

- Oliveira, L. C., Rios, R. V., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., & Lago, R. M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40(12), 2177-2183.
- Özkan, B., Kartal, Ş., Tokaloğlu, Ş., 2002. İyon Değiştirici Recine Dolgulu Kolon Kullanarak Deri Atık Sularında Cr(III) Ve Cr(VI) İyonlarının Turlemesi. XVI. Ulusal Kimya Kongresi 160-160.
- Panhwar, A. H., Tuzen, M., Deligonul, N., Kazi, T. G., 2017. Ultrasonic assisted deep eutectic solvent liquid-liquid microextraction using azadipyrromethene dye as complexing agent for assessment of chromium species in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Appl Organometal Chem.* 32: 4319-4327.
- Parvizi, S., Behbahani, M., Zeraatpisheha, F., Esrafilic, A., 2018. Preconcentration and ultra-trace determination of hexavalent chromium ions using tailor-made polymer nanoparticles coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry: ultrasonic assisted-dispersive solid-phase extraction. *New J. Chem.* 42: 10357-10365.
- Rao, T. P., Karthikeyan, S., Vijayalekshmy, B., Iyer, C.S.P., 1998. Speciative determination of chromium (VI) and chromium (III) using $\bar{\text{flow}}$ -injection on-line preconcentration and flame atomic-absorption spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta* 369: 69-77.
- Rossi, E., Errea, M. I., Fidalgo de Cortalezic, M. M., Stripeikis, J., 2017. Selective determination of Cr(VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin as sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. *Microchemical Journal* 13: 88-92.
- Saatçi, A. D., 2011. Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Seidi, S., Majd, M., 2017. Polyaniline- functionalized magnetic graphene oxide for dispersive solid phase extraction of Cr(VI) from environmental waters followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Iran Chem. Soc.* 14: 1195–1206.
- Seyfi, M., 2014. Çevresel Ortamlardaki Eser Kromun Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sharma, N., Tiwari, S., Saxena, R., 2019. Rapid on-line solid phase enrichment using polytetrafluoroethylene beads for chromium speciation in contaminated real water samples. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16: 383–390.
- Sharma, N., Tiwari, S., Saxena, R., 2016. On-line solid phase extraction method based on flow injection-FAAS using 1,10-phenanthroline modified chelating resin for chromium speciation in industrial water samples. *RSC Adv.* 6: 10775-10782.

- Shirkhanloo, H., Khaligh, A., Golbabaie, F., Sadeghi, Z., Vahid, A., Rashidi, A., 2015. On-line micro column preconcentration system based on amino bimodal mesoporous silica nanoparticles as a novel adsorbent for removal and speciation of chromium (III, VI) in environmental samples. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 13: 47-58.
- Sivrikaya, S., & Imamoglu, M. (2018). Online Solid-Phase Extraction of Cd(II), Cu(II), and Co(II) Using Covalently Attached Bis (salicylaldehyde) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 773-791.
- Sivrikaya, S., Karşı, B., & Imamoglu, M. (2017). On-line Preconcentration of Pd (II) Using Polyamine Silica Gel Filled Mini Column for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *International Journal of Environmental Research*, 11(5-6), 579-590.
- Som-Aum, W., Liawruangrath, S., Hansen, E.H., 2002. Flow injection on-line preconcentration of low levels of Cr(VI) with detection by ETAAS. Comparison of using an open tubular PTFE knotted reactor and a column reactor packed with PTFE beads. *Analytica Chimica Acta* 463: 99–109.
- Soylak, M., Aydın, A., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by using coprecipitation with praseodymium(III) hydroxide and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal Of The Iranian Chemical Society*, 9(3):263-267, 2012.
- Şahan, S., Saçmacı, Ş., Şahin, U., Ülgen, A., Kartal, Ş., 2012. Redoks Reaksiyonu Olmadan Akışa Enjeksiyonlu Analizle Krom Türlenme Sistemi. VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi Sözlü Sunum: 43-43.
- Tiwari, S., Sharma, N., Saxena, R., 2016. On-line speciation of chromium using a modified chelating resin and determination in industrial water samples by flame atomic absorption spectrometry. *New J. Chem.* 40: 1412-1419.
- Wanga, Z., Fanga, D., Li, Q., Zhanga, L., Qiana, R., Zhua, Y., Qua, H., Dub, Y., 2012. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 725: 81– 86.
- Wei, W., Zhao, B., He, M., Chen, B., Hu, B., 2017. İminodiacetic acid functionalized magnetic nanoparticles for speciation of Cr(III) and Cr(VI) followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detectionf. *RSC Adv.* 7: 8504-8511.
- Yalçın, S., Apak, R., 2006. Chromium speciation analysis by separation of Cr(III) from Cr(VI) on a XAD sorbent derivatized with shellac: a natural polymer. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 86 (12): 915–929.
- Yamini, Y., Seidi, S., Latifeh, F., 2017. Ionic liquid-modified silica-coated magnetic nanoparticles; promising anion-exchange sorbent for extraction of Cr(VI). *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry* 97(13): 1223–1236.

- Yang, T., Zhang, X., Zhang, X., Chen, M., Wang, J., 2015. Chromium (III) Binding Phage Screening for the Selective Adsorption of Cr(III) and Chromium Speciation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 21287–21294.
- Yavuz, O., Sarig  l N. 2016. Toprak ve Sucul Ortamlardaki Ağır Metal Kirliliği ve Ağır Metal Diren  li Mikroorganizmalar, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 7(1): 44-51.
- Yıldız, Z., Arslan, G., Tor, A., Preconcentrative separation of chromium (III) species from chromium (VI) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 174:399-405, 2011.
- Yousefi, S. M., Shemirani, F., 2017. Carbon nanotube-based magnetic bucky gels in developing dispersive solid-phase extraction: application in rapid speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) in water samples. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry* 97 (11): 1065–1079.



ÖZGEÇMİŞ

Nusret KOCAKAHYA, 14.05.1984 tarihinde Ankara’da doğdu. İlköğretimini Sokullu Mehmet Paşa ilköğretim okulu, ortaöğretimini Ahmet HAŞİM ortaokulu ve lise öğrenimini Deneme Lisesinde tamamladı. 2003 yılında girdiği Afyon Kocatepe Üniversitesinin Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2012 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon Sertifikası eğitimini tamamladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.