



**T.C.**

**BATMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜ**

**BATMAN'DA ÇIKARILAN HAM PETROLÜN AĞIR  
METAL İÇERİKLERİNİN AAS İLE TAYİNİ**

**Muhammed ACAR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kimya Anabilim Dalı**

**Kasım-2019  
BATMAN  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

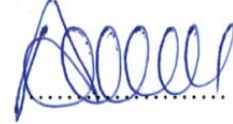
Muhammed ACAR tarafından hazırlanan “**Batman Bölgesinde çıkarılan Ham Petrolün ağır metal içeriklerinin AAS ile tayini** ” adlı tez çalışması 22/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza


#### Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT



#### Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ



#### Üye

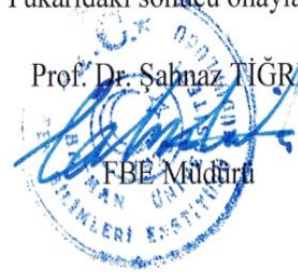
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Abdullah YILMAZ



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Şahnaz TİĞREK

FBE Müdürü



Bu tez çalışması Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BTÜBAP-2015-YüksekLisans-6 no'lu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Muhammed ACAR  
22.11.2019

## ÖZET

### YÜKSEKLİSANSTEZİ

#### BATMANDA ÇIKARILAN HAM PETROLÜN AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN AAS İLE TAYİNİ

**Muhammed ACAR**

**Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ  
2019, 67 Sayfa**

**Jüri**

**Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ  
Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Abdullah YILMAZ**

Bu çalışmada Batmanda çıkarılan ham petrolde bulunan bazı ağır metallerin (Krom(Cr), Kurşun (Pb), Nikel(Ni), Vanadyum(V) ) derişimleri araştırıldı. Ağır metal tayini için ham petrol numuneleri kapalı sistemde mikrodalga fırın kullanılarak çözünürleştirildi. Sonrasında, çözünürleştirilen ham petrol numuneleri daha önce hazırlanan 5-aminoizofitalikasit hidrazon türevi ile immobilize edilmiş silika jel adsorbentinin analitik ayırma yöntemlerinden biri olan katı faz ekstaksiyonun kolon yöntemi kullanılarak ön deriştirilmesi sağlanmıştır. Modifiye silika jel ile kolon yöntemi kullanılarak ağır metallerin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelenerek uygun zenginleştirme şartları belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile çeşitli ham petrol numunelerinde (Krom(Cr), Kurşun (Pb), Nikel(Ni), Vanadyum(V) ) ağır metallerinin tayini yapıldı. Metodun geçerliliği test edildikten sonra ham petrol numunelerinde yukarıda zikredilen eser elementlerin tayini AAS de okundu. Geri kazanım testleri, mikro derişim yöntemi ile tüm analitler için yapıldı ve absorbe edici çözelti olarak 2M, HNO<sub>3</sub> asit çözeltisi kullanılarak %96 düzeyinde bir geri kazanım sağlandı. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile girişimlerin en aza indirgenmesi için önemli bir unsur olan emici çözelti olarak seyreltilmiş HNO<sub>3</sub>(nitrik asidin) kullanılması en önemli tercih sebebidir Elementlerin analizinde Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı.

**Anahtar kelimeler:** AAS, ağır metal, ham petrol, katı faz ekstraksiyonu, kolon

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

### **DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENTS OF CRUDE OIL REMOVED IN BATMAN BY AAS**

**Muhammed ACAR**

### **THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF BATMAN UNIVERSITY THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ  
2019, 67 Pages**

#### **Jury**

**Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ**

**Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT**

**Asst. Prof. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ**

In this study, the concentrations of some heavy metals (Chromium (Cr), Lead (Pb), Nickel (Ni), Vanadium (V)) in crude oil extracted from Batman were investigated. For the determination of heavy metals, crude oil samples were dissolved in a closed system using a microwave oven. Subsequently, the solid phase extraction which is one of the analytical separation methods of silica gel adsorbent immobilized with 5-aminoisophthalic acid hydrazone derivative prepared previously, was allowed to concentrate using column method. The enrichment conditions of the elements of heavy metals were investigated by using column silica with modified silica gel method. The effects of factors such as solution pH, solution volume, flow rate, type of elution solution and matrix ions were investigated and appropriate enrichment conditions were determined. With the developed enrichment method, heavy metal samples were determined in various crude oil samples (Chrome (Cr), Lead (Pb), Nickel (Ni), Vanadium (V)). After testing the validity of the method, the determination of the trace elements mentioned above in crude oil samples was read in the AAS. Recovery tests were performed for all analytes by microconcentration method and recovery of 96% was achieved by using 2M, HNO<sub>3</sub> acid solution as the absorbing solution. The use of diluted HNO<sub>3</sub> (nitric acid) as the absorbing solution, which is an important element for minimizing interference with the Atomic Absorption Spectrophotometer, is the main reason for the analysis of elements. The Flame Atomic Absorption Spectrometer was used.

**Key words:** AAS, heavy metal, crude oil, solid phase extraction, column

## ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimimin tüm aşamalarında hem teorik hem de uygulama esnasında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, ayrıca çalışmanın oluşum aşamasında ve sonrasında değerli görüşlerini paylaşan bilgi, birikim ve tecrübelerinden yararlandığım Batman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi ve tez danışmanım Dr. Öğretim üyesi Beşir DAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitimim boyunca mesleğimde yetişmeme katkıda bulunan, anlayış ve sabırla bana çalışma zamanı yaratan, bugünlere gelmemi sağlayan, varlıklarından güç bulduğum ve desteklerini her zaman hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezi finansal olarak destekleyen Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Muhammed ACAR

BATMAN-2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	4
2.1. Petrol ile İlgili Genel Bilgiler .....	4
2.1.1. Petrolün özellikleri ve sınıflandırılması.....	5
2.1.2. Petrol rezervleri.....	6
2.1.3. Türkiye de petrol ve doğalgaz .....	6
2.2. Zenginleştirme ve Silika Jel.....	7
2.2.1. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme metotları .....	7
2.2.1.1. Buharlaştırma .....	7
2.2.1.2. Ortak çöktürme .....	7
2.2.1.3. Aktif karbon ile adsorpsiyon.....	8
2.2.1.4. Sıvı-sıvı ekstraksiyon .....	9
2.2.1.5. Katı faz ekstraksiyonu .....	9
2.2.2. Zenginleştirme .....	11
2.2.3. Silika jel ve modifiye edilmesi .....	14
2.2.4. Schiff bazı ile zenginleştirilmesi konusunda yapılmış çalışmalar .....	17
2.3. Ağır Metaller ve Özellikleri.....	20
2.3.1. Krom .....	20
2.3.1.1. Kromun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları.....	20
2.3.1.2. Kromun çevreye ve canlı sağlığına etkileri .....	21
2.2.1. Kurşun.....	23
2.2.1.1. Kurşunun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları .....	23
2.2.1.2. Kurşunun çevreye ve canlı sağlığına etkileri .....	23
2.3.3. Nikel.....	25
2.3.3.1. Nikelin kimyasal özellikleri ve uygulama alanları .....	25
2.3.3.2. Nikelin çevreye ve canlı sağlığına etkileri.....	25
2.3.4. Vanadyum .....	27
2.3.4.1. Vanadyumun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları.....	27
2.3.4.2. Vanadyumun çevreye ve canlı sağlığına etkileri .....	28
2.3.4.3. Petrol ve petrol ürünlerinde vanadyum.....	29
2.4. Eser Element Analiz Yöntemleri .....	29
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) .....	30
2.5.1. AAS tarafından tespit edilebilen elementler .....	32

2.5.2. Atomik spektrumlar .....	33
2.5.3. AAS 'nin enstrümantasyonu .....	34
2.6. AAS'nin analitik performansı.....	37
2.6.1. Duyarlık .....	37
2.6.2. Doğruluk .....	37
2.6.3. Kesinlik .....	37
2.6.4. Tayin sınırı .....	38
2.7. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	38
2.7.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi .....	38
2.7.2. Standart ekleme yöntemi .....	39
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>40</b>
3.1. Materyal .....	40
3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....	40
3.1.2. Kullanılan aletler.....	40
3.2. Metod .....	41
3.2.1. Absorbentin hazırlanması .....	41
3.2.1.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi.....	41
3.2.1.2. Silika jel yüzeyinin 3-CPTS ile modifiye edilmesi .....	42
3.2.1.3. Ligand olarak kullanılan bileşiğin sentezlenmesi .....	43
3.2.1.4. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması .....	45
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirme İşlemleri .....	45
3.4.1. Kolonun deneysel uygulaması .....	45
3.4.2. Model çözeltiler kullanarak optimum koşulların belirlenmesi .....	46
3.4.3. pH'nın analit geri kazanma verimine etkisi .....	46
3.4.4. Eluent çözeltisinin analit geri kazanma verimine etkisi .....	46
3.4.5. Örnek hacminin analit geri kazanma verimine etkisi .....	47
3.5. Metodun Analitik Performansı .....	47
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>48</b>
4.1. Kolon Yöntemi ile Geri Kazanma .....	48
4.1.1. AAS çalışmalarında cihaz çalışma parametreleri .....	48
4.1.2. Elementlerin tayini için kalibrasyon grafikleri .....	48
4.1.3. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, pH etkisi .....	50
4.1.4. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, çözelti hacmi ve derişimi etkisi.....	51
4.1.5. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, Ligand miktarı etkisi .....	52
4.2. Tayin Edilen Ağır Metallerin Sonuçları .....	53
4.3. Ham Petrolde Ağır Metal Analizi İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	54
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>56</b>
5.1. Sonuçlar .....	56
5.2. Öneriler .....	58
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>67</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°C	:	Santigrat derece
µg/L	:	Mikrogram/litre
mg/mL	:	Miligram/mililitre
km <sup>3</sup>	:	Kilometreküp
m <sup>3</sup>	:	Metreküp
g/ml	:	Gram/mililitre
g/mol	:	Gram/mol
pH	:	Power of hydrogen (hidrojen gücü)
ppm	:	Milyonda bir kısım
ppb	:	Milyarda bir kısım
mg/L	:	Miligram/litre
g/cm <sup>3</sup>	:	Gram/santimetreküp
N/m <sup>2</sup>	:	Newton/metrekare
%	:	Yüzde
mmol	:	Milimol
M	:	Molar
Se	:	Selenyum
As	:	Arsenik
Cd	:	Kadmiyum
Co	:	Kobalt
Pb	:	Kurşun
Ni	:	Nikel

### Kısaltmalar

ICP-MS	:	Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
E.N.	:	Erime Noktası
USEPA	:	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
MCL	:	Maksimum Kirlilik Seviyesi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları .....	15
Şekil 2.2. Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu .....	16
Şekil 2.3. Alifatik âminler-2-tiyofenkarboksialdehit schiff bazları bağlı silika jelin yapısı .....	17
Şekil 2.4. Aminotiyoantrakinon bağlı silika jelin sentezi.....	18
Şekil 2.5. Bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehit)-1,2-propandiiminin yapısı .....	18
Şekil 2.6. Çeşitli schiff bazları bağlı silika jellerin yapıları .....	19
Şekil 2.7. N,N'-bis(3-metilsalisiliden)ortofenilendiaminin yapısı .....	20
Şekil 2.8. Çeşitli schiff bazları immobilize edilmiş XAD reçinelerinin yapısı .....	20
Şekil 2.9. Atomik absorpsiyon ve emisyonun diyagramı .....	31
Şekil 2.10. Atomik absorpsiyon cihazı .....	34
Şekil 2.11. AAS şematik gösterimi .....	34
Şekil.2.12. Monokromatörün şematik gösterimi .....	35
Şekil 2.13. Oyuk katot lambası.....	36
Şekil 3.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi.....	42
Şekil 3.2. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu.....	43
Şekil 3.3. Adsorbent hazırlanması.....	44
Şekil 4.1. Kurşun tayini için kalibrasyon grafiği.....	48
Şekil 4.2. Krom tayini için kalibrasyon grafiği .....	49
Şekil 4.3. Nikel tayini için kalibrasyon grafiği.....	49
Şekil 4.4. Vanadyum tayini için kalibrasyon grafiği .....	50
Şekil 4.5. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanma veriminin pH ile değişimi.....	51
Şekil 4.6. Ligand miktarının geri kazanıma etkisi.....	52
Şekil 4.7. Ham petroldeki ağır metal derişimleri(mg/L) .....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri (Yang, 2003).....	16
Çizelge 4.1. Pb, Cr, Ni, V un AAS ile tayini için cihaz değişkenleri.....	48
Çizelge 4.2. Pb, Cr, Ni, V geri kazanımına elüent çözeltisinin hacim ve derişim etkisi .....	51
Çizelge 4.3. Tayin edilen ham petrol numunelerinin ağır metal derişimleri(mg/L).....	53
Çizelge 4.4. Kuzey Irakta ham petrolde yapılan bir ağır metal analiz çalışması(mg/L) 54	
Çizelge 4.5. Jenny ve arkadaşlarının ham petrolde nikel ve vanadyum çalışması.....	54
Çizelge 4.6. Venezuela ham petrolündeki ağır metallerin derişimeri (mg/L) (Stacy, G., 1994) .....	55

## 1. GİRİŞ

Ham petrol, yeryüzünde sıvı halde bulunan karmaşık bir hidrokarbon karışımı olup, petrol olarak adlandırılan kimyasal yapıya sahip değerli bir yakıttır. Ham petrol çürüten bitki ve hayvanlardan, milyonlarca yıl önceki anaerobik süreçten meydana gelen fosil bir ürün olarak geldiği bilinmektedir. Petrolün oluşumunda ham petrolün organik bir kökene sahip olduğu ve ham petrolün çoğunun tortul kayalarda bulunduğu ve tortuların organik bir içeriğe sahip olduğu kabul edilmiştir ( Nelsom,1954).

Petrolün genellikle deniz tipi bir ortamda oluştuğu bilinmektedir. Petrol oluşumu için sıcaklık Aralığı 75°C ile 200°C arasındadır. Petrol oluşumunun sıcaklığı okyanus suyunun sıcaklığı ile başlar ve çökelti tortularının kalınlığı ile artmaktadır, yani organik maddenin sıcaklığı çökeltilerin derinliği ile artarak, petrol oluşumu için uygun hale geldiği bilinmektedir. (Nelsom,1954).Ham petrol, 1'den 60'a kadar karbon atomu içerebilen hidrokarbon molekülerinin oluşturduğu organik bileşiklerin karışımından meydana gelir. Bu hidrokarbon bileşikleri, bir petrol sahasından diğer petrol sahasına kompozisyon ve görünüş olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Hidrokarbonlar, eğer 4 taneye kadar karbon atomu içeriyorsa genellikle "gaz", 5-19 arasında ise "sıvı" ve 20 ya da daha fazla ise "katı" fazdadırlar. Ham petrol sudan daha katı bir yapıdadır. Açık renkten siyaha doğru uzanan bir görünüşe sahiptir. Ortalama olarak ham petrol, %85 karbon, %12 Hidrojen, %3 sülfür, azot, oksijen, metal ve tuz içerir (Nemerow, 1978). Petrolde bulunan hidrokarbonlar üç kategoriye ayrılır: alkanlar veya parafinler, sikloalkanlar veya naftalinler ve aromatik hidrokarbonlar (Odebunmi ve Adeniyi, 2007). Ham petrolün elementel analizi, ağırlıkça altıya bir oranında uygun karbon ve hidrojen içerdiğini göstermektedir (Akpan, 2005). Ham petrol, düşük ve yüksek kükürt içeriğine göre "tatlı" veya "ekşi" olarak sınıflandırılır. Düşük sülfür içerikli ham petrol "tatlı", yüksek sülfür içerikli ham petrol "ekşi" olarak sınıflandırılır. Kükürt içeriği genellikle işleme ve son ürün kalitesi açısından istenmeyen özellikler olarak kabul edilir, bu nedenle tatlı kabuklar tipik olarak ekşi kabuklardan daha değerlidir ( Abdulkareem ve Kovo, 2006). Petrol, Amerikan petrol enstitüsü (API) ağırlığına göre hafif ve ağır olarak sınıflandırılmıştır. Petrol API gravitesi 10'dan büyükse, sudan daha yüksektir ve su üzerinde yüzer. API gravitesi 10'dan azsa, sudan daha ağırdır ve batar (American Petroleum Institute, 2011 ; Olajire ve Oderinde, 1992).Hafif ham petrol üretimi daha kolay ve ekonomiktir. Genellikle rafinajda basit damıtma ile geri kazanılabilen daha yüksek bir yüzdeye sahip hafif hidrokarbonlara sahiptirler. Öte yandan, ağır ham

petroller konvansiyonel yöntemlerle üretilemez, taşınamaz ve rafine edilemez, çünkü yüksek yoğunlukta kükürt ve çeşitli ağır metaller içermektedirler. Ham petrolde bulunan metaller arasında K, Na, Ca, Cu, Pb, Fe, Mg, Na, Mo, Zn, Cd, Ti, Mn, Cr, Co, Sb, U, Al, Sn, Ba, Ga, Ag ve As bulunur. Bu elementler ham petrolde organik tuzlar (özellikle K, Mg, Na) ve Ca, Cu, Cr, Mg, Fe, Ni, Ti, V ve Zn'nin organometalik bileşikleri olarak bulunurlar (Ali ve ark. , 1983). Ham petrolde metal iyonlarının belirlenmesi çevresel ve endüstriyel öneme sahiptir. Metaller ham petrol kaynağı ve kaynağının jeokimyasal karakterizasyonu için önemlidir ( Ellrich ve ark. , 1985). Vanadyum, nikel, bakır ve demir gibi metal iyonları, ham petrolün rafine edilmesinde katalitik çatlama işlemi sırasında katalizör zehirler olarak görürler. Bununla birlikte, ham petrolün keşfi, üretimi ve rafine edilmesi sırasında metaller çevreye salınır (Gagram, 2002 ; Barwise, 1990). Metal iyonları ve oranları petrol-petrol düzeltme ve petrol-kaynak kaya korelasyon çalışmalarında değerli bir araç olduğu gözlenmiştir (Osuji ve Anita, 2005 ; Oderinde, 1984). Bu nedenle, anlamlı değerlendirme için petroldeki metal derişimlerini tespit etmek ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Bazı metal ve yarı metaller ağır metaller olarak adlandırılmaktadır. Ağır metallerin en önemli özellikleri arasında toksik olmaları ve yoğunlukları genellikle suyun altı katı veya daha fazla olmaları sayılabilir (Boysan, 2008).

Ağır metaller toksik özelliklerine ve biyolojik işlevlerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Birinci grupta kurşun, kadmiyum ve cıva bulunmakta olup, bu metallerin biyolojik işlevleri olmadığı gibi aşırı toksik özellik gösterdikleri bilinmektedir. İkinci grup metaller arsenik, bizmut, indiyum, antimon ve talyumdan oluşmaktadır. Bu metaller ise biyokimyasal açıdan gerekli değildir, fakat eser miktarları tolere edilebilmektedir. Üçüncü grup yer alan ağır metal iyonları ise bakır, çinko, kobalt, nikel, vanadyum, selenyum, krom ve demirdir. Bu grubu oluşturan ağır metal iyonları biyokimyasal olarak gerekli metaller olup, ancak belirli derişim düzeyinin üzerinde ağır metal derişimleri toksik etki göstermektedirler (Nişli ve Ertaş, 2001).

Ağır metal iyonları su, atıksu, sediment, toprak, cevher, bitki, idrar, kan ve benzeri çeşitli numunelerde farklı derişim miktarlarında bulunabilmeleri muhtemeldir. Genellikle bir mg/L veya bir ppm'den düşük konsantrasyondaki ağır metaller için eser terimi kullanılmaktadır. Eser ağır metal iyonlarının derişimlerinin tayini için genellikle alevli AAS, grafit fırınlı AAS, ICP-AES, ICP-OES, ICP-MS gibi modern cihazlar kullanılmaktadır. Alevli AAS birçok kimya araştırma laboratuvarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser düzeydeki ağır metaller aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirken genellikle iki önemli problem ile karşılaşılmaktadır. Bunlar birinci analizi yapılacak olan numunenin derişiminin çok düşük olması, ikincisi ise matriks bileşenlerinin bu analiz sırasında bozucu etki gösterebilmesidir. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla genellikle AAS ile yapılan çalışmalarda ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılıp, daha küçük bir hacim içerisine alınarak deriştirilmesi işlemine zenginleştirme ya da önderiştirme denir (Townshend, 1998). Zenginleştirme teknikleri arasında katı faz ekstraksiyonu yöntemi yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntemde kullanılan adsorbentin belirli özelliklere sahip olması istenilmektedir. Bunlar arasında eser elementi iyi tutması, elüent ile kolay bırakması, ayrıca matriks elementlerini tutmaması gibi özellikleri en önemli özellikleri arasında sayılabilir.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirme yapılırken adsorbent olarak daha önce Ahmet ve arkadaşları tarafından sentezlenip karakterize edilmiş ve de kullanılmış olan N-(2-aminoetil) salisilaldimine bağlı silika jel tarafımızdan yeniden sentezlenerek kullanıldı. Modifiye silika jel ile kolon yöntemi kullanılarak Krom, Kurşun, Nikel ve Vanadyum elementlerinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelenerek uygun zenginleştirme şartları belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile Batman, Batıraman sahasında çıkarılan bazı ham petrol numunelerinde Kurşun(Pb), Nikel(Ni), Krom(Cr) ve Vanadyum(V) tayini yapıldı. Metodun geçerliliği test edildikten sonra ham petrol numunelerinde yukarıda zikredilen eser elementlerin tayini Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı ile tayin edildi.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Petrol ile İlgili Genel Bilgiler

Temel enerji kaynaklarından biri olan petrol, Latin sözcüklerindeki petro (taş) ve oleum (yağ) sözcüklerinden oluşmaktadır. Dünyanın en büyük zenginliklerinden olan ham petrol, yerin altından arama ve üretim vasıtasıyla çıkarılan, organik bileşenler içeren sıvı fazda bulunan kimyasal bir bileşiktir. Yapısında binlerce hidrojen ve karbon ( $C_xH_y$  Atomları) atomlarını bulundurduğu için, genellikle hidrokarbonlar olarak adlandırılır. Hidrokarbonların içeriğinde ayrıca nitrojen, oksijen, kükürt ve çeşitli ağır metal atomları da bulunmaktadır (Anonim).

Sıvı durumda rafinaj işlemi görmemişse ham petrol, gaz formunda bulunuyor ise doğal gaz olarak adlandırılır. Bir petrol ürünü olan doğal gaz, yer kürenin içerisindeki fosil kaynaklı bir tür yanıcı gaz karışımı olarak bilinmektedir. Gaz formundaki petrol olarak nitelendirilen petrol ise, metan ( $CH_4$ ), bütan( $C_4H_{10}$ ), etan ( $C_2H_6$ ) ve propan ( $C_3H_8$ ) gaz karışımlarından oluşmaktadır. İçerisinde az miktarda azot( $N_2$ ), helyum (He), hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) ve karbondioksit ( $CO_2$ ) de bulunur. Katı ve yarı katı halde bulunan, ağır hidrokarbon ve katrandan oluşan petrole kullanım yerlerine ve özelliklerine göre zift, asfalt, katran ve benzeri isimler kullanılmaktadır (Anonim).

Bütün hidrokarbonlar, yenilenmeyen ve sadece tüketilen bir enerji kaynağıdır. Doğal gaz ve ham petrol yüksek derecede yanıcı özellikler sahip olduğundan dolayı, en çok üretilip, ticareti yapıлып, kullanılan enerji kaynağıdır (Anonim).

Tarihi kaynaklara göre petrol ve doğal gaz ilk kez M.Ö. 400 ' lü yıllarda Çin'de Bambu ağaçlarının dalları ile arandığı ve kullanıldığı yazılmıştır. İlerleyen yüzyıllarda görülen bu ilginç yapışkan ve kara madde, Avrupa ve Asya'da sağlık alanında kullanılmıştır. Gelişmiş petrol sektörü, 19 yüzyılın ortalarına doğru Amerika'daki keşifle gelişmeye başlamış, sonraki zamanlarda da petrol ve petrol türevlerinin kullanımı ile yaygınlaşmıştır. Doğal ilk olarak yaygın kullanılması 1790 da İngiltere de başlar. Borular ile 1920 yılından itibaren başlayan doğalgaz taşıma işlemi, 2.dünya savaşı sonrasında doğal gaz kullanımında ciddi bir oranda artış sağlar. Geçmiş yıllarda petrol üretimi esnasında çıkan gereksiz bir atık olarak görülen ve üretim alanlarında yakılarak uzaklaştırılan doğalgaz, günümüz de stratejik bir yakıt ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Petrol rengi kahverengi ve siyahın farklı tonlarında görülebilmektedir. Bu renk tonları petrolün kalitesini belirtmektedir. Petrol kalitesi, API (Amerikan petrol

enstitüsü )denilen bir ölçme birimi ile ölçülür. Gravite artıkça yoğunluk küçülmekte ve petrolün kalitesi yükselmektedir. Yüksek graviteli petrol açık kahve, yeşil ve sarı renkli; düşük graviteli petrol ise siyah veya koyu kahverengi renklidir. Hafif petrolün rafinajından benzin, jet yakıtı, motorin ve gaz yağı gibi yüksek graviteli ürünler elde edilirken, ağır petrolden asfalt gibi düşük graviteli ürünler elde edilir (Anonim).

### 2.1.1. Petrolün özellikleri ve sınıflandırılması

Yeryüzünde çıkarılan petrolün sınıflandırılmasında yoğunluk, viskozite ve içerdiği kükürt miktarı dikkate alınmaktadır.

Amerikan petrol enstitüsü (API) tarafından çıkarılan ve yoğunluğa bağlı API Gravitesi tanımı, tüm yeryüzünde petrolün sınıflandırılması için genel kabul görmüştür. Uluslararası bir birim olan gravite, 10 ila 48 arasında değişmektedir. Gravite, petrolün özgül ağırlığı anlamına gelmez. Özgül ağırlıkla ters orantılı olan gravitenin formülü aşağıdaki gibidir(Anonim).

$$\text{Petrolün özgül ağırlığı} = 141,5 / (131,5 + \text{Petrolün gravitesi})$$

Bu formüle göre az yoğunluklu petrolün API gravitesi yüksektir. Petrolün graviteye göre sınıflandırması aşağıdaki gibidir.

Hafif >31, Orta 20-31, Ağır 10-21, Doğal Bitümen <10

Zahmetsiz üretilebilir olması, işlenebilmesi ve taşınabilmesi nedeniyle günümüzde dünya petrol ihtiyacının %90'ı orta ve hafif petrol ile karşılanmaktadır. Yeryüzü petrol kaynaklarının yalnız %25 ini orta ve hafif petrol oluşturmaktadır. Yeryüzünde ağır petrol kaynakları ise, Kanada, Brezilya, Rusya, Amerika ve Venezuela'da bulunmaktadır. Ancak ağır petrolün taşınması ve var olan rafinerilerde ham olarak kullanılması için iyileştirilmesi gerekmekte, bu da ek bir maliyet getirmektedir. Ham petrolün işlenmesinde ve üretilmesinde diğer bir nedende akmaya karşı direnç olan viskozitedir. Akışkanlığı düşük olan olan petrolün, taşınması, üretilmesi ve işlenmesi daha kolay ve ekonomik olduğundan dünya ticaretinde bu tür petroler ön plana çıkmaktadırlar (Anonim).

Petrol içerisinde ihtiva etmiş olduğu kükürt miktarı ile de sınıflandırılır. Bu bölümde belirlenmiş net kriterler olmamasına rağmen genellikle kükürtün %0,5 in altında olması durumunda petrol kükürtten yoksundur diye kabul edilir (Anonim).

### 2.1.2. Petrol rezervleri

2017 yılı yeryüzü petrol rezervleri,1,7 trilyon varil olarak yayınlanmıştır. Enternasyonal petrol rezervi 2016 ya göre ,%0,03 azalmıştır.2017’ de, Venezüella da1,4 milyar varil ve Brezilya 0,2 milyar varil ve Asya Pasifik Bölgesin de 0,3 milyar varil rezerv eksilmesi dikkat çekmektedir. Yöresel bazda bakıldığında, orta doğu bölgesinde yeryüzü petrol rezervlerinin 47,6’lık bölümüne sahiptir. Orta Doğu yu,%19,5 lik rezerv oranı ile Güney ve Orta Amerika,%13,3 ‘lük rezerv miktarı ile Kuzey Amerika arkasından gelmektedir. Daha sonra arka arkaya Avrasya %8,5,Afrika %7,5, Asya Pasifik %2,8 ve Avrupa %0,8 ‘lik kısma sahiptir (Anonim).

### 2.1.3. Türkiye de petrol ve doğalgaz

Türkiye, sürekli artan nüfusu, istikrarlı bir şekilde büyüyen sanayisi ve ekonomisi ile yeryüzünün en önemli enerji tüketicileri arasında bulunmaktadır. 2016 yılında ülkemizin 136,2 milyon ton petrol eşdeğeri (TPE) olan birincil enerji ihtiyacında petrol %31 ile ilk sırada yer bulurken, %28 ‘erlik oranlar ile kömür ve doğalgaz, petrolün hemen arkasından yerlerini almışlardır (Anonim).

Ülkemiz birincil enerji ihtiyacının sektörlere göre dağılımı incelendiğinde; tüketimin %25 i sanayide , %24 i ,%23 ü elektrik üretiminde ve %20 si ise ulaştırma sektöründe kullanıldığı tespit edilmiştir. Yerli üretim ile birincil enerji talebinin karşılanma oranı,2016 yılında %25,9 olarak tamamlanmıştır. Başka bir cümle ile ülkemizin enerjide dışa bağımlılığı 2015 yılına göre yaklaşık olarak 1,9 azalarak %74,1 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Başka ülkelere bağımlılık oranı, genellikle 1990 ların ilk bölümünden itibaren doğal gaz tüketiminin aniden artışıyla beraber ve 2000 li yılların ilk bölümünden itibaren %70-76 Aralığında ilerlemiştir (Anonim).

2007-2016 yılları arasında ülkemizin en önemli enerji tüketimi düzenli olarak artarken, doğalgaz ve petrolün en önemli enerji tüketimi içerisindeki payı %60 lar seviyesinde kalmıştır.2016 yılında ise doğalgaz ve petrol tüketiminin birincil enerji içerisindeki payı %59 olarak kayıt altına alınmıştır. Bu durum büyük oranda doğalgaz tüketilmesinden kaynaklanmaktadır (Anonim).



## 2.2. Zenginleştirme ve Silika Jel

### 2.2.1. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme metotları

Eser element analizleri son zamanlarda çevre ve canlı sağlığı açısından çok büyük önem kazandığından, hızla yeni analiz teknikleri geliştirmekte ve uygulamaya konulmaktadır. Ancak her metodun kendine has belirli özellikleri, avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Her bir metotta numunenin analize hazırlanması ve metodun o numuneye duyarlılığı farklıdır (Alfassi ve ark. ,1990). Burada sıkça kullanılan metotlardan beş tanesinden bahsedilecektir. Buharlaştırma, Ortak çöktürme, Aktif karbon ile adsorbsiyon, Kolon tekniği, Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

#### 2.2.1.1. Buharlaştırma

Öncelikle numune maviband süzgeç kâğıdı ile filtre edilir ve 100 ml'lik balon jöjelerde nitrik asit ile 2 M'lik asidik çözelti haline getirilir. Bu metotta, analizi yapmak istediğimiz 100 ml'lik su örnekleri alüminyum blok içindeki sıcak su banyosunda 10 ml kalıncaya kadar buharlaştırılıp, kalan miktar AAS' de analiz edilir. Su içerisinde düşük düzeyde bulunan elementler bu şekilde konsantre edilerek, AAS' de okunması kolaylaştırılır (Ramsey ve ark. ,1982).Uygulanan diğer bir teknik ise; alınan 100 ml su numunesi kuruluğa kadar buharlaştırılıp buharlaşmadan sonra kalan kısım % 20'lik HNO<sub>3</sub> asit çözeltisinde çözülür ve çözelti saf su ile 10 ml' ye tamamlanır, son olarak AAS' de analiz edilir (Ekpo ve Ibok, 1999).

Bu metodun en cazip özelliği ilk basamaktan son basamağa kadar aynı kapta olmasıdır ve hazırlanmasının çok zaman alıcı olmamasıdır. Bununla birlikte tayinini yapmak istediğimiz elementlerin buharlaştırmadan dolayı kaybı da söz konusudur. Buna rağmen, on kat deriştirme ile su analizlerinin ICP/AES ' de analizleri önemli derecede yaygınlaşmıştır.

#### 2.2.1.2. Ortak çöktürme

Ayırma yöntemlerinden en eskilerinden birisi olan bu yöntem inorganik eser element analizlerinde zenginleştirme tekniği olarak bugün bile çok faydalıdır. Matriks elementlerin çöktürülmesi ve eser elementlerin çöktürülmesi diye ikiye ayrılır. Saf

kurşun örneğindeki Pb matriksini  $PbCl_2$  ve  $PbSO_4$  halinde çöktürülerek eser elementleri zenginleştirilmiş ve tayin edilmiştir. Doğal sulardaki eser element derişimleri  $\mu g/L$  düzeyinde olduğundan bunların ICP/AES ile analizi önderiştirme prosedürü gerektirir. Bunun için uygulanmış tekniklerden birisinde; Ag, Bi, Cd, Co, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W ve Zn elementleri 500 ml sudan nikel veya gümüş taşıyıcı kullanılarak sodyumdibenzylidithiocarbamate (NaDBDTC) ile çöktürülmesiyle (ortak çöktürme) konsantre edilir. Çöktürülen eser elementler geçirgen süzgeç üzerinde toplanır. Sıcak nitrik asit veya hidroklorik asit ile çözülür ve ICP ile analiz edilir. Tungsten hariç bütün eser elementlerin toplanması %80 verimindedir. Eser elementlerin NaDBDTC ile ortak çöktürülmesi, injektesi zor olan organik maddeleri elimine eder. NaDBDTC diğer çok kullanılan çöktürücü olan amonyumpyrolidinedithiocarbamate (APDTC)' den daha geniş çöktürme aralığına sahiptir (Smith ve ark. ,1984).Diğer bir teknik ise APDTC ile ortak çöktürülür. Aranılan elementler APDTC ile 1 lt sudan çöktürüldükten sonra, süzülür ve 6N nitrik asit ile çözülür ve çözelti saf su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bu çözelti AAS' de analiz edilir (Cante, 1982).

Bu metodun avantajı, analizlerini yapmak istediğimiz elementleri yüksek derişimlerde çöktürüp ölçümünü kolaylaştırmaktır. Bu yöntem uygulanırken, kaptan gelen kirlenmeler, ayırmak istediğimiz elementin çökelekteki bileşimi ve işlemin uzun zaman alması göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan dolayı ortak çöktürme tekniği yalnızca sudaki eser element analizleriyle sınırlıdır.

### 2.2.1.3. Aktif karbon ile adsorpsiyon

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970'li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorblama mekanizması tam olarak bilinmemektedir, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde açıklanmıştır.

Son yıllarda aktif karbon yüzeyinde metal komplekslerinin adsorbsiyonu ile eser elementlerin deriştirilmesi yapılmıştır.Sudaki eser bakır metalinin bu yöntemle zenginleştirilmesinden % 70 geri kazanma sağlanmış, deniz ve tatlı sularda eser metaller zenginleştirilmiştir. Cu, Co, Hg iyonlarının tek başlarına aktif karbonda adsorblandığı fakat komplekslerinin daha yüksek oranda olduğu, alkali matrikslerdeki

eser elementlerin tayininde matriks etkisini giderme ve zenginleştirme amacı ile kullanılan ağır metal komplekslerinin aktif karbonda adsorblanmaları ve geri kazanma verimlerinin incelenmesi yapılmıştır(Tezcan ve Özbay, 1989). Eser metaller, hidrokinnolin, ditizon, difenilkarbozot, antranilik asit ve dietildithiokarbamatla(DEDTC) kompleks haline geçirildikten sonra aktif karbonda adsorblanabilirler (Tezcan ve Özbay, 1989).

#### **2.2.1.4. Sıvı-sıvı ekstraksiyon**

Bu yöntemde birbiriyle karışmayan iki sıvı esastır. Büyük hacimdeki bir çözeltide bulunan element daha küçük bir hacimdeki bir çözücüye ekstrakte edilerek derişimi artırılır. Bu amaçla ekstraksiyonun daha iyi olması için zenginleştirilecek elementin uygun bir ligandla kompleksi oluşturulur ve daha küçük hacimdeki organik çözücüye alınır. Organik çözücü direkt olarak aleve püskürtüldüğünde, bu şartlar altında metal şelatinin organik çözeltisi, sulu çözeltiden daha çabuk yandığında metal alevde daha kolay atomik basamağa indirgenir. Girişim yapan elementler de maskelenerek çok iyi sonuçlar alınabilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda oksidasyon basamağındaki eser elementlerin tayininde de kullanılır. Örneğın, Cr(VI) APDC-MIBK ile seçici olarak ekstrakte edilir. Cr(III) çözeltide kalır.

#### **2.2.1.5. Katı faz ekstraksiyonu**

Katı faz ekstraksiyonu olarakta adlandırılan bu yöntem bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) fazdan meydana gelmektedir. Bu teknik, katı bir adsorban madde ile çözelti içindeki analitin saflaştırılmasını ve deriştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu yöntem için esas yaklaşım sıvı halde bulunan analiti tutan adsorban madde içeren bir kolon, bir kartuş veya disk içinden geçirilmesidir. Tüm numune sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elüe edilir ve tayini yapılır (Altundağ, 2007). Katı faz ekstraksiyonu metodu daima dört adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar sırasıyla; Şartlandırma, Yükleme, Yıkama ve Elüasyon şeklindedir. Katı faz ekstraksiyonu, numune hazırlama zamanı, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı ve atık maliyetini oldukça azaltır. Bu avantajlarından dolayı,

özellikle su numunelerinde katı faz ekstraksiyonu metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde, başarılı ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tunçeli, 1998). Katı faz ekstraksiyonu kimya, çevre, klinik, gıda ve endüstriyel kimya alanlarında ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılabilir. Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekleşebilir. Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile karşılaştırıldığında daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması, kolay ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı pek çok eser elementin ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.

Katı faz özütlemenin ilk uygulamaları elli yıl önce yapılmıştır. Günümüzde de etkili bir örnek hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuarda kullanılmaktadır. Katı faz özütleme yöntemi sadece sıvı örneklerle sınırlı olmayıp, gaz örneklerle de uygulanabilmektedir (Camel, 2003; Aydın, 2008). Katı faz özütleme yöntemi bazı avantajlara sahiptir. Bunlar; Hızlıdır. Örnek kolondan hızla geçer ve katı faz üzerinde tutunan analitler uygun bir eluent ile kolondan hızlı bir şekilde alınır.

Eluent olarak çok küçük miktarlarda organik çözeltilerin kullanılması genellikle yeterli olur. Yüksek zenginleştirme faktörü sağlar. Akışa enjeksiyon yöntemlerinde katı faz özütleme tekniği kolaylıkla uygulanabilmektedir (Aydın, 2008). Katı faz ekstraksiyon yöntemi örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar; çalkalama (batch) yöntemi, kolon yöntemi ve süzme yöntemi (membran) olarak sınıflandırılabilir (Mihaljeviç ve ark., 2004).

### **Kolon Tekniği**

Kolon yöntemi, batch yöntemine göre daha yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde genellikle 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda üstü huni şeklinde musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban bu kolonlara doldurulur. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce, yaklaşık 3-5 mL örnek çözücüsünün özelliklerine benzer bir çözeltinin geçirilmesi ile kolon şartlandırılmış olur. Bu çözelti tampon çözelti olabilir. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlanması, uygun ligantın eklenmesi gibi ön işlemlerin tamamı yapıldıktan sonra kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Katı faz

üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan elüent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir.

### 2.2.2. Zenginleştirme

Zenginleştirme ya da önderiştirme eser bileşenin makro bileşene göre derişiminin artırılması tekniğidir. Zenginleştirme işleminde numunenin bileşenlerinin derişimleri birbirlerine yakın ya da çok farklı olabilir. Zenginleştirmenin iki amacı vardır. Analitin derişimini arttırarak tayin sınırının altında olan analitlerin tayinlerinin yapılabilir olmasını ve analitin matriks iyonlarından ayrılmasını sağlamaktır (Zolotov ve Kuzmin, 1990, Alfassi, 1992, İmamoğlu, 2003). Ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin birçok avantajları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir. Eser element derişimini arttırdığı için yöntemin tayin kapasitesini arttırır. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla, ortamdan gelebilecek girişimler giderilmiş olduğundan yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden dolayı numunenin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir. Ayırma ile eser elementler bilinen bir matriksin içine alındıklarından dolayı standart ve numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Böylece doğruluk artmış olur. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar (Livkebabci, 2007).Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kıstas kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimi, ikincisi ise zenginleştirme katsayısıdır.

Geri kazanma verimi (R), istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%R = \frac{q_e}{q_s} \cdot 100$$

Burada;

% R; yüzde geri kazanım

q<sub>e</sub>; eser elementin elüattaki miktarı

q<sub>s</sub>; eser elementin numunedeki miktarıdır (Zolotov ve Kuzmin, 1990, Alfassi, 1992, İmamoğlu, 2003).

Zenginleştirme katsayısı ise genellikle zenginleştirme sonrası elde edilen hacmin numune hacmine oranı olarak kabul edilmektedir (Uzun ve ark. ,2001, Baytak ve Turker, 2006).Eser metal iyonlarının tayininde, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal

biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, flotasyon, uçuculaştırma, ateş analizi gibi oldukça etkin olan ayırma-önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır (Townshenda, 1998, Ramsey ve ark.1982, Zolotov ve Kuzmin, 1990, Livkebabci, 2007).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, basitliği, hızlı olması ve geniş bir uygulama alanına sahip olması sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine alma işlemidir (Erdik ve ark. ,1987,Ulusoy ve Bager, 1985).

Ekstraksiyon yöntemi uygulamalarındaki fazlardan biri su diğer ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Bu yöntem iki şekilde uygulanır. Bunlardan birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eser elementler sulu fazda kalır. İkinci uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. Ekstraksiyon işleminde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır(Erdik ve ark. ,1987,Ulusoy ve Bager, 1985). Dağılım katsayısı organik çözücüdeki toplam çözünen madde miktarının sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarına oranı olarak tanımlanır (Zolotov ve Kuzmin, 1990, Alfassi, 1992 ).Eser elementleri ekstrakte etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bileşikler arasında diketonlar,8-hidroksikinolin ve türevleri, nitroarilhidroksilaminler, ditizon, ditiyokarbamatlar, organofosfor bileşikleri ve makrosiklik bileşikler sayılabilir (Alfassi, 1992, Minczewski ve ark.,1982).Solvent ekstraksiyonunda çözücü seçimi oldukça önemlidir. Burada kullanılacak çözücünün sudaki çözünürlüğü küçük olmalı, ekstrakte edilen analit kompleksini iyi çözmeli, kimyasal olarak kararlı ve yeterli saflıkta temin edilen bu çözücü zehirli olmamalı, düşük buhar basıncı olmalı, emülsiyon oluşturmamalı ve faz ayrımı hızlı olmalıdır. Bu anlamda en yaygın kullanılan çözücü metilzobütilketon (MIBK) olup atomik absorpsiyon, indüktif eşleşmiş plazma ve spektrofotometrik analizlerde organik özüt direk olarak kullanılır. Fakat MIBK in sudaki çözünürlüğünün % 2 civarında olması dezavantajdır (Wai, 1992).

Birlikte çöktürme, eskiden beri kullanılan zenginleştirme ve ayırma metotlarından biridir. Çözeltideki bileşenlerin farklı çözünürlüklere sahip olmaları esasına dayanır. Birlikte çöktürme yöntemi istenen elementin derişiminin çöktürülemeyecek kadar küçük olduğunda ya da miktarının çok az olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme mekanizması üç yolla olmaktadır. Bunlar izomorf

karışık kristal oluşumu, anormal karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyondur. Çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık, çöktürme ile yapılan zenginleştirme işlemini etkileyen faktörlerdendir (Alfassi, 1992, Çetin, 2006, Gündüz, 1989). Flotasyon veya yüzdürme yöntemi, çözeltideki katı maddenin su sevmeye (hidrofilik) ve su sevmeme (hidrofobik) özelliklerini kullanarak sıvı içerisinde kabarcık oluşturarak suda yüzmesi veya batması ile diğer malzemelerden ayrılmasını sağlayan bir zenginleştirme yöntemidir (Arısoy ve Şener, 1994, Mizuike ve Hiraide, 1982).

Katı faz ekstraksiyonu analitin sorbent üzerinde sorpsiyonuna dayanmaktadır. Sorpsiyon, gazların ya da çözülmüş maddelerin bir katı ya da sıvı üzerinde tutunmasına dayanmaktadır ki adsorpsiyon, absorpsiyon, kemisorpsiyon ve kapiler yoğunlaşma mekanizmasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyon; gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine tutunması olayıdır. Absorpsiyon, gazların, buharların ya da çözülmüş maddelerin katı ya da sıvı faz içinde tutunmalarıdır. Kemisorpsiyon ise, gaz veya çözülmüş maddenin katı ya da sıvı tutucularında (sorbentlerde) kimyasal bileşik oluşturarak tutunmalarıdır. Kapiler yoğunlaşma; madde buharlarının katı tutucu gözenekleri (kapiler boşluklar) içinde sıvı faza dönüşmesidir (Zolotov ve Kuzmin, 1990). Katı faz ekstraksiyonu metodu ile zenginleştirme genellikle kolon ile yapılmaktadır. Belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir, çözelti kolondan geçirilir ve uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Bu yöntemin verimini çözeltinin pH'sı, akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları ve elüent türü etki eder (Ramsey ve ark., 1982, Livkebabci, 2007, Sarıkaya, 1997). Elüsyon çözeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP MS), vb. enstrümantal yöntemlerle tayin edilmektedir (Livkebabci, 2007).

Katı faz ekstraksiyonu büyük hacimli çözeltilerde çalışma imkânı sunması, bağıl olarak az organik çözücü gerektirmesi, hızlı olması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi ayrıca akışa enjeksiyonlu sistemlerde kolay kombine edilmesi sebebiyle diğer yöntemlerden daha yaygındır. Silika jel, alümina, aktif kömürler, sentetik iyon değiştiriciler, gözenekli organik polimerler, kompleks oluşturan sorbentler, selüloz, kitin gibi doğal polimerler, fuller toprağı modifiye silika jeller en çok bilinen sorbent maddelerdir (Terada, 1992, Kıdıman, 2009).

Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri (amberlite XAD-1, amberlite XAD-2, amberlite, XAD-4, choromosorb-102, bio-rad, SM-2, SM-4), poliüretan köpükleri, poli(klorotrifloroetilen) reçinesi sorpsiyon yönteminde kullanılan gözenekli

polimerlerdir. Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri kompleksleştirici olmadığında metal iyonlarını tutamadığından dolayı, numune çözeltilisine uygun kompleksleştirici ilave edilerek sorpsiyon yapılır. Kompleks oluşturan adsorbanlar şelat reçineleri, fonksiyonel grup bağlı silika jeller, kompleksleştirici doldurulmuş silika jeller ve kompleksleştirici doldurulmuş anyon değişim reçineleri olarak sınıflandırılır. Şelat reçineleri oksijen, kükürt, azot ve fosfor ligand atomlarını içermektedir(Terada, 1992)

### 2.2.3. Silika jel ve modifiye edilmesi

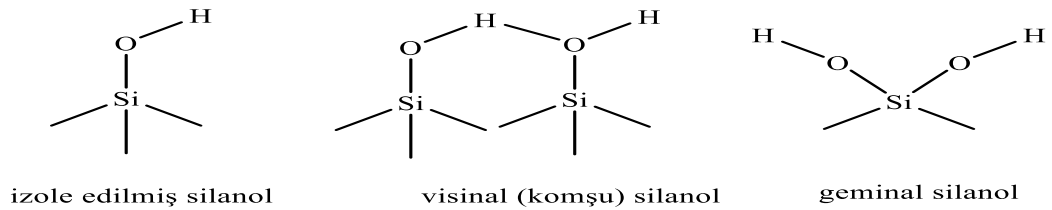
Silisyum yer kabuğunun yaklaşık % 28 ini oluşturur ve doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Silisyum doğada serbest olarak bulunmayıp, kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Elementel silisyum,  $\text{SiO}_2$  nin kok kömürü ile kızdırılarak indirgenmesiyle, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile veya  $\text{SiCl}_4$  ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir (Taşçıoğlu, 1992 Silisyumun bilinen tek oksidi ( $\text{SiO}_2$ ) silisyum dioksit veya silis olarak isimlendirilir. Saf silis, doğada ve oda sıcaklığında kuvars şeklinde kristal yapıdadır.  $\text{SiO}_2$  deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır (Taşçıoğlu, 1992 ). Silika jel, jel halinde kütleleşmiş ortalama %4 su içeren silis'tir Silika jelin yüzey alanı 100-850 m<sup>2</sup>/g arasındadır. Ticari silika jel sorbent materyalleri mezogözenekli olup, gözenekleri genellikle 20 Å'dan daha büyüktür (Yang, 2003). Silika jelin adsorpsiyon yeteneği çok iyi olduğundan özellikle tehlikeli maddelerin (nitrogliserin, asitler, bazlar v.b.) taşınmasında, imalinde, katalizörlerin ve katalizör dayanaklarının üretiminde kullanılır (Taşçıoğlu, 1992 ).

Silika jel en fazla kullanılan desikanttır. Çünkü su tutma kapasitesi ağırlıkça % 40 gibi oldukça büyük olmasının yanında zeolitlere göre daha düşük sıcaklıklarda rejenere edilebilir (Yang, 2003). Silika jelin su adsorplama kapasitesinin yüksekliği çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanabilir. İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin 120 °C ye ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunur ve silika jelin ancak 150-200 °C ye ısıtılması ile kopar (Scott, 1993, Biernat ve ark., 1994). Diğer taraftan amorf silikalar adsorbent olarak kullanılmasının yanında ultrafiltrasyon membran sentezi için, katalizör olarak ve nanomateryaller için destek malzemesi olarak kullanılır (Roque-Malherbe,2007).Silika jelin ısıtılmasıyla adsorplanmış suyun buharlaşmasından (dehidrasyon) sonra –OH grupları kopar ki buna dehidroksilasyon denir (Doğan ve Alkan, 2006).Günümüzde



silika jelin üretimi Patrick prosesiyle yapılmaktadır. Bu süreçte yıkanıp temizlenmiş kum sodyum karbonat ile 700°C sıcaklıkta muamele edilerek sodyum silikat elde edilir. Sodyum silikat çözeltisi ile hidroklorik asit reaksiyona sokulur ve silisik asit oluşur. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Reaksiyonların devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler (İmamoğlu, 2003, Scott, 1993, İler, 1979). Büyük yüzey alanlı aktif silika yüzeyi adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir (Jal ve ark., 2004). Silika veya modifiye edilmiş silikanın dış yüzeyinin direk ölçümünü içeren tek metot atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). AFM ölçümü özel bir proba yüzeyin taranmasına dayanır. Yüzeyde oksijen atomlarıyla siloksan gruplarının ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) veya silanol gruplarının ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) birkaç oluşumu söz konusudur.

Silanol grupları serbest silanol grupları olarak izole halde bulunabilir ki bu durumda yüzey silisyum atomları geniş hacimli yapısı içinde üç bağ yapar ve dördüncü OH grubu serbest haldedir. İkinci türü visinal (komşu) veya köprülenmiş silanol grubuyken (yani iki izole edilmiş silanol grubu iki farklı silisyum atomuna bağlanmış ve H bağlarıyla köprülenmiş), silanollerin üçüncü tipi de geminal silanol olarak bilinir ve o da silisyum atomuna iki hidroksil grubunun bağlanmasını içerir (Jal ve ark. 2004).

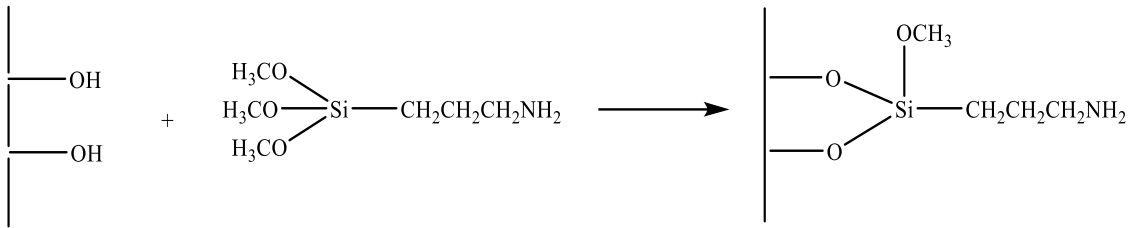


Şekil 2.1. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları

Silika jel yüzeyinde bulunan silanol gruplarının sahip olduğu reaktivite sayesinde basit eleme reaksiyonuyla modifiye edilebilir. Bu amaçla çeşitli reaksiyonlar vardır. (Roque-Malherbe, 2007, İler, 1979). Yüzeydeki silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) grupları modifikasyonla

( $\equiv\text{Si-O-Si-R}$ ) grubuna dönüşerek organik grup kovalent bağla silika yüzeyine bağlanmaktadır. Modifikasyon için yaygın olarak silan kapling ajanları kullanılmaktadır ki bunlar değişik fonksiyonel grup taşıyan kloro silanlar ya da alkoksi silanlar olarak ikiye ayrılabilir. Yaygın olarak kullanılan silan bileşikleri (**Çizelge 2.1.**) de gösterilmektedir.

Silika jel ile silan bileşegi arasındaki reaksiyon orta sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Örneğin çok yaygın olarak kullanılan silan bileşigi olan 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silika jel arasındaki reaksiyon 125 °C de gerçekleşmektedir ve reaksiyon (**Şekil 2.2**) de gösterilmiştir (Yang, 2003 ).



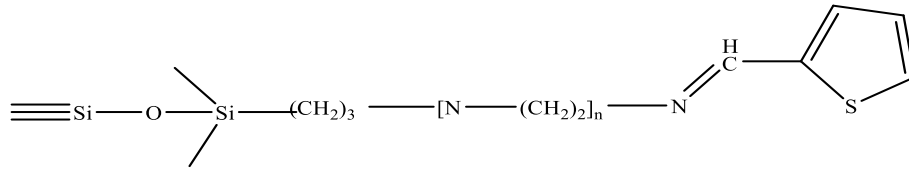
**Şekil 2.2.** Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu

**Çizelge 2.1.** Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri (Yang, 2003)

<b>Klorosilanlar:</b>	Triklorosilan, $\text{Cl}_3\text{SiH}$ Metiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3$ Dimetildiklorosilan, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Trimetilklorosilan, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ Propiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ Oktiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ Oktadesiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
<b>Alkenilsilanlar:</b>	Viniltrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH=CH}_2$ Metasroloksipropiltrioksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
<b>Arilsilan:</b>	Feniltrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$
<b>Epoksifonksiyonel silan:</b>	3-Glisidoksipropiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH-O-CH}_2$
<b>N-Fonksiyonel silanlar:</b>	3-Aminopropiltrioksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 3-Aminopropildietoksimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 3-Aminopropiletoksidimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ Siyanopropiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ Hekzametildisilazan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$
<b>S-Fonksiyonel silanlar:</b>	3-Merkatopropiltrioksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ Kloropropiltrioksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

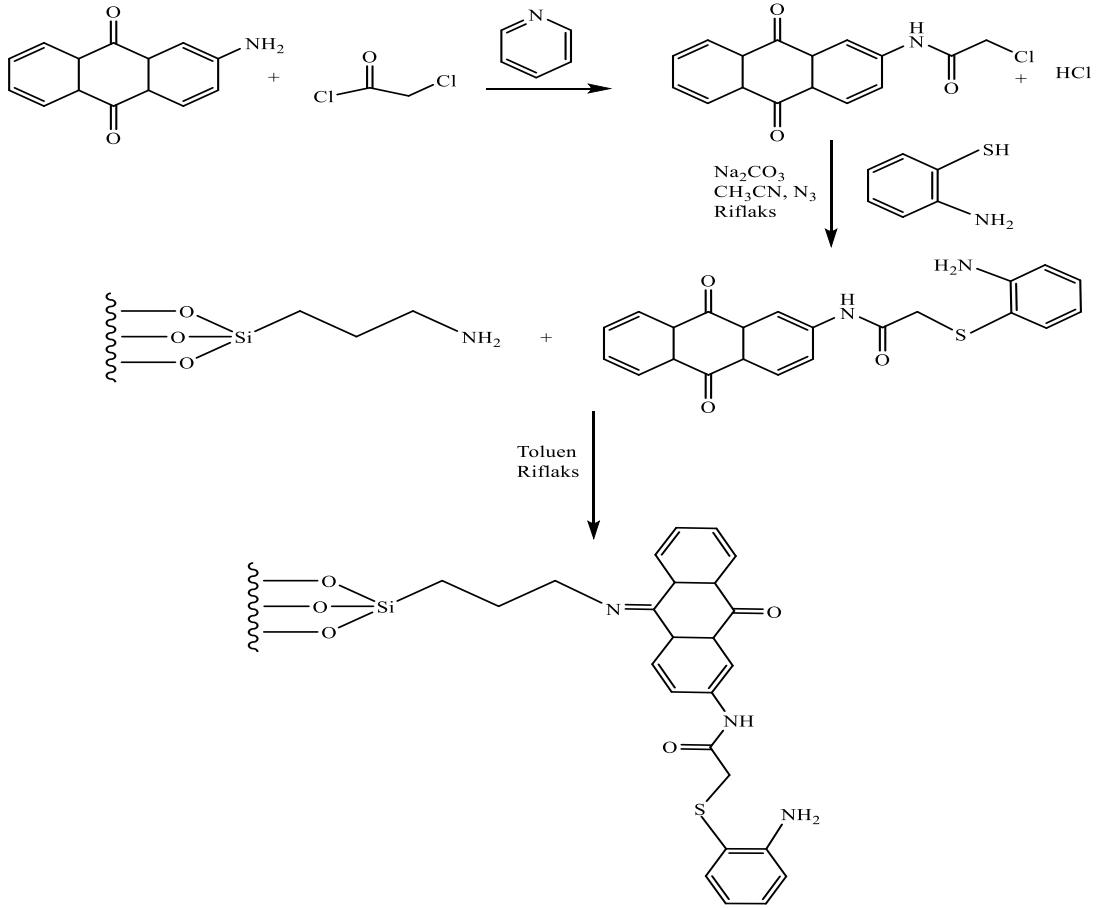
#### 2.2.4. Schiff bazı ile zenginleştirilmesi konusunda yapılmış çalışmalar

Soliman ve arkadaşları Hg (II)'nin seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni katı faz ekstraktörleri geliştirmişlerdir. Üç yeni katı faz ekstraktörü sentezlemek için 2- tiyofenkarboksialdehite, silika üzerine sabitlenmiş monoamin, etilendiamin ve dietilentriamine basit bir schiff bazı reaksiyonu ile bağlanmıştır (**Şekil, 2.3**). Bu fazların çözelti pH'ı ve karıştırma süresi gibi fonksiyonlara bağlı olarak Ca (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II)' ye nazaran Hg (II)'ye karşı daha seçici olduğu gözlenmiştir. Faz I kullanılarak Hg (II)'nin geri kazanımı sırasıyla pH 1 ve 2'de 2.0 mmol g<sup>-1</sup> (log Kd 6.6), pH 3.0'te 1.8 mmol g<sup>-1</sup> (log Kd 4.25), pH 5.0'te 1.6 mmol g<sup>-1</sup> (log Kd 3.90) ve 8 de 1.08 mmol g<sup>-1</sup> (log Kd 3.37) olarak belirlenmiştir. Optimum pH 2 olarak seçilmiştir. Zenginleştirme faktörünün 1000 olduğu durumda Hg(II) için tayin sınırı (3σ) 4.75 pg/mL olarak belirlenmiştir (Soliman ve ark., 2004) .



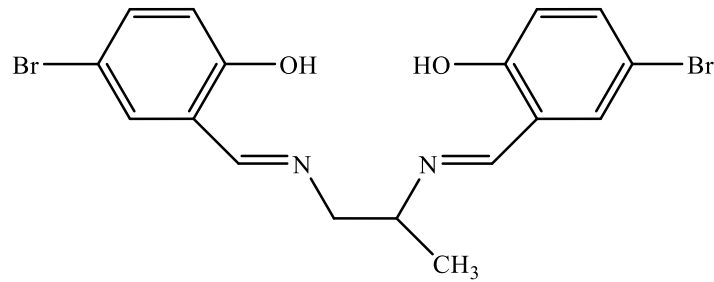
**Şekil 2.3.** Alifatik âminler-2-tiyofenkarboksialdehit schiff bazları bağlı silika jelin yapısı

Ngeontae ve arkadaşları tarafından aminotiyooantrakinon ile kimyasal bağlı silika jel (**Şekil2.5.**) sentezlenek ve karakterize edilmiştir. Modifiye edilen silikanın metal adsorbsiyon özelliği Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) iyonları ile incelenmiş, konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Yapılan çalışmada Pb (II), Cu (II) ve Cd (II) ekstraksiyonu için pH >3, Ni (II) ve Co (II) ekstraksiyon için pH>4 olarak seçilmiştir. Langmuir adsorbsiyon izoterminden Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) iyonları için modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi 0.56, 0.30, 0.15, 0.12 ve 0.067 mmol/g bulunmuştur. Akış hızı 2,5 mL/dak. Olarak çalışılmış ve adsorblanan metaller %1 HNO<sub>3</sub> ile elue edilmiştir. 10, 100 ve 1000 mg/L Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığında herhangi bir girişim olmadığı gözlenmiştir. Metodun tayin limiti sırasıyla Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Cd (II) için 22.5, 1.0, 2.9, 0.95, 1.1 µg/L olarak belirlenmiştir (Ngeontae ve ark., 2007).



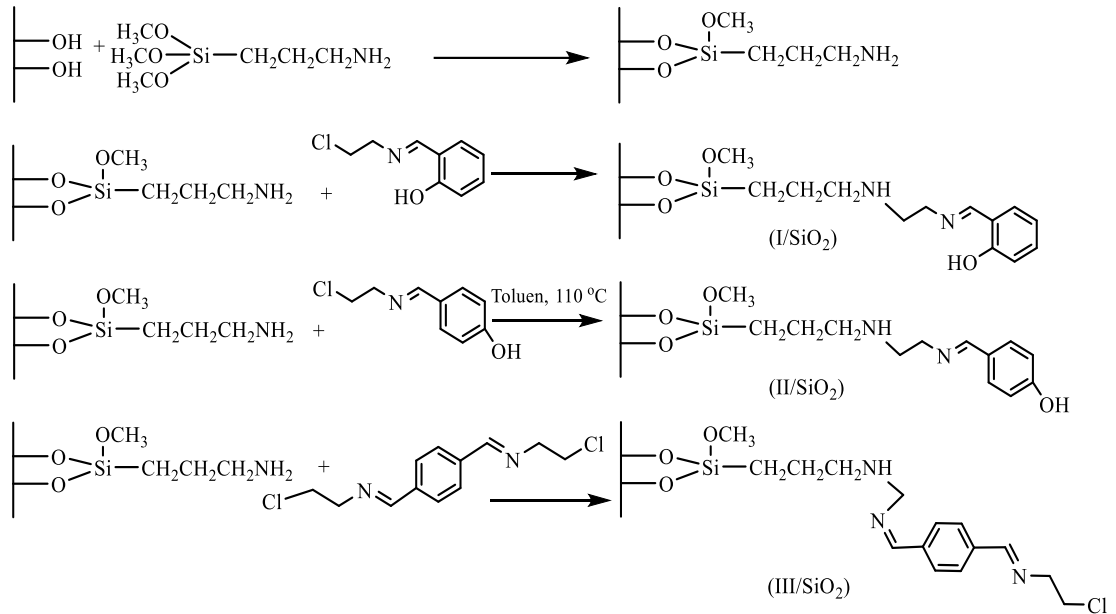
Şekil 2.4. Aminotiyoantrakinon bağlı silika jelin sentezi

Fathi ve arkadaşları tarafından bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehit)-1,2-propandiimin maddesi 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve 1,2-propandiimin maddelerinin etanol içindeki reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Bu ligand bakır (II) nin eser miktarının okdadesil silika disk ile zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine etki eden parametreler olan numune çözeltisinin pH'ı, Schiff bazının miktarı, elüsyon çözeltisinin hacmi ile numune ve eluentin akış hızı olarak belirlenmiştir. Kullanılan metodun sırasıyla tayin limiti ve konstantrasyon faktörü 2,4 ng/L ve 400 den büyüktür. Çalışmada FAAS kullanılmıştır. (Fathi ve Yaftian, 2009).



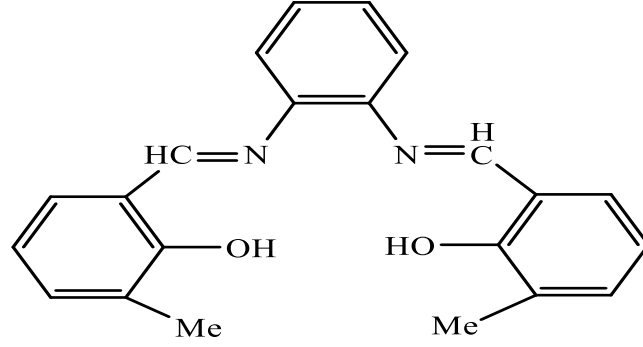
Şekil 2.5. Bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehit)-1,2-propandiiminin yapısı

Kurşunlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada üç schiff bazı ligandları ve onların kompleksleri sentezlenmiş ve IR, TGA ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Silika jel sırasıyla schiff bazı türevleriyle uygun metodlar kullanılarak (3-aminopropil) trimetoksisilan (APTS) ile silanlanmadan sonra (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol, (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil]-fenol ve N,N'-[1,4-bis(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) ile modifiye edilmiştir. (**Şekil 2.6**). Yüzeysel modifikasyonun karakterizasyonu aynı şekilde IR, TGA ve elementel analiz ile yapılmıştır. İmmobilize yüzeyler Co (II) ve Ni (II) sorpsiyonu için kullanılmıştır. Çözeltide kalan Co (II) ve Ni (II) konsantrasyonları AAS ile ölçülerek belirlenmiştir (Kurşunlu ve ark. 2009).



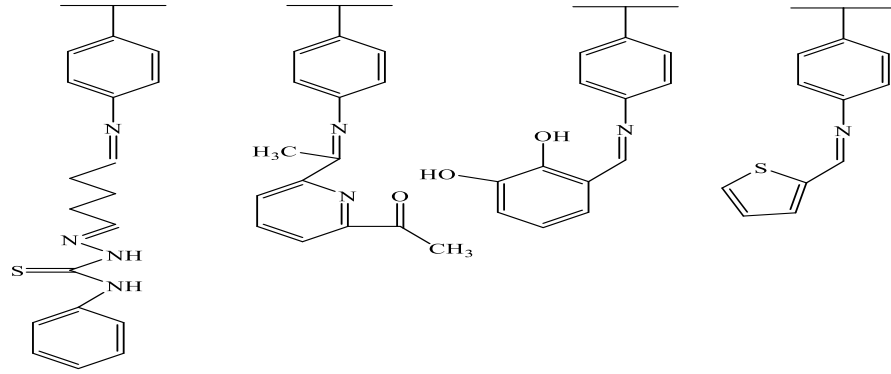
**Şekil 2.6.** Çeşitli schiff bazları bağlı silika jellerin yapıları

Khorrani ve arkadaşları doğal sulardaki nikelin schiff bazı (**Şekil 2.7.**) ile modifiye edilmiş oktadesil silika membran disk üzerindeki sorpsiyonundan sonra elüe edilerek FAAS ile tayini üzerine çalışmışlardır. Membranda tutulan nikel 2×5ml 0.5M HNO<sub>3</sub> ile elüe edilmiş ve FAAS ile 232 nm'de ölçülmüştür. Ekstraksiyonun verimi için elüent türü ve nikelin diskten sıyırılması için en düşük elüent miktarı, pH, numune solüsyonu ve elüent akış hızı, schiff bazı miktarı, matriks iyonlarının etkisi ölçülmüştür. 3 mg schiff bazı ile modifiye edilmiş membran diskin maksimum kapasitesi 146±4 µg Ni<sup>+2</sup> olarak hesaplanmıştır. Tayin limiti 30 ng/L ve zenginleştirme katsayısı 250 olarak elde edilmiştir (Khorrani ve ark., 2004).



Şekil 2.7. N,N'-bis(3-metilsalisiliden)ortofenilendiamininin yapısı

Kara ve arkadaşları Amberlit XAD kopolimerini önce nitrolayıp sonra da amine indirgedikten sonra çeşitli organik aldehit bileşikleri ile çeşitli schiff bazlarını immobilize etmişlerdir (Şekil,2.8.) Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, U and Zn elementlerinin zenginleştirilmesini akışa enjeksiyon yöntemi kullanarak ICP-MS cihazıyla çalışmışlardır (Kara ve ark. 2006).



Şekil 2.8. Çeşitli schiff bazları immobilize edilmiş XAD reçinelerinin yapısı

## 2.3. Ağır Metaller ve Özellikleri

### 2.3.1. Krom

#### 2.3.1.1. Kromun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları

Krom parlak, kırılğan, sert bir metaldir. Rengi gümüş gridir ve oldukça cilalanabilir bir özelliğe sahiptir. Havada kararmaz, ısıtıldığında yanar ve yeşil kromik oksidi oluşturur. Krom oksijende kararsızdır, hemen oksijene karşı geçirimsiz olan ve aşağıdaki metali koruyan ince bir oksit tabakası üretir (Anonymous, 2019 ).

Kromun ana kullanım alanları paslanmaz çelik gibi alaşımlarda, krom kaplamada ve metal seramiklerde. Krom kaplama bir zamanlar çeliğe cilalı gümüş ayna kaplaması vermek için yaygın olarak kullanılmıştır. Krom, metalürjide korozyon direnci ve parlak bir yüzey elde etmek için kullanılır; boyalar ve boyalar olarak, tuzları renkli cam zümrüt yeşili ve sentetik yakut üretmek için kullanılır; derinin boyanmasında ve tabaklamada katalizör olarak; tuğlaların pişirilmesi için kalıplar yapmak. Manyetik bant üretmek için krom (IV) oksit ( $\text{CrO}_2$ ) kullanılır (Anonymous, 2019 ).

### 2.3.1.2. Kromun çevreye ve canlı sağlığına etkileri

Krom, kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) cevheri olarak çıkarılır. Krom cevherleri günümüzde Güney Afrika, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Kazakistan ve Filipinler'de çıkarılmaktadır.. Rezervlerin Kanada, Grönland'da depolanmamış mevduatlarla 1 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Anonymous, 2019 ).

İnsanlar kroma, solunum, yeme veya içme yoluyla ve krom veya krom bileşikleri ile cilt teması yoluyla maruz kalabilirler. Havadaki ve sudaki krom seviyesi genellikle düşüktür. İçme suyunda krom seviyesi de genellikle düşüktür, ancak kirlenmiş kuyu suları tehlikeli krom (IV) içerebilir; altı değerli krom. Krom (III) içeren yiyecekleri yiyen çoğu insan için, krom (III) birçok sebze, meyve, et, maya ve tahılda doğal olarak oluştuğu için krom alımına sebep olmaktadır. Yiyeceklerin hazırlanması ve saklanması bazı yöntemleri gıdaların krom içeriğini değiştirebilir. Çelik tanklar veya teneke kutularda satılan ürünlerde krom içerikleri diğer ürünlere kıyasla daha yüksek olabilir (Anonymous, 2019 ).

Krom(III) insanlar için vazgeçilmez bir besindir ve kalp rahatsızlıklarına, metabolizmanın ve diyabetin bozulmasına neden olabilir. Ancak çok fazla krom (III) alımı, deri döküntüleri gibi sağlık etkilerine de neden olabilir.

Krom (VI), özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanlar için insan sağlığı için bir tehlikedir. Tütün içenlerin de krom maruz kalma olasılığı oldukça yüksektir.

Kromun (VI) çeşitli sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Deri ürünlerinde bir bileşik olduğunda, deri döküntüsü gibi alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Krom (VI) içinde soluduktan sonra burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden olabilir.

Kromun (VI) neden olduğu diğer sağlık sorunları şunlardır: Deri döküntüleri, üzgün mide ve ülserler, Solunum problemleri, zayıf bağışıklık sistemleri böbrek ve karaciğer hasarı genetik materyalin değiştirilmesi, akciğer kanseri, ölüm (Anonymous, 2019 ).

Organizmalar üzerindeki etkilerinde farklılık gösteren birkaç farklı krom türü vardır. Krom, doğal süreçler ve insan faaliyetleri yoluyla krom (III) ve krom (VI) formundaki hava, su ve toprağa girer (Anonymous, 2019 ).

Krom (III) konsantrasyonlarını artıran başlıca insan faaliyetleri çelik, deri ve tekstil üretimidir. Krom (VI) konsantrasyonlarını artıran başlıca insan faaliyetleri kimyasal, deri ve tekstil üretimi, elektro boyama ve endüstrideki diğer krom (VI) uygulamalarıdır. Bu uygulamalar esas olarak sudaki krom konsantrasyonlarını artıracaktır. Kömürün yanması ile krom da havada, atık bertaraf kromunda ise toprakta kalır (Anonymous, 2019 ).

Havadaki kromun çoğu sonunda sulara veya topraklara yerleşecek ve sonuçlanacaktır. Topraklardaki krom, toprak partiküllerine güçlü bir şekilde yapışır ve sonuç olarak yeraltı suyuna doğru hareket etmez. Suda krom tortu emer ve hareketsiz hale gelir. Kromun suda biten sadece küçük bir kısmı sonunda erir.

Krom (III), günlük doz çok düşük olduğunda, şeker metabolizmasını bozabilen ve kalp koşullarına neden olabilen organizmalar için önemli bir elementtir. Krom (VI) esas olarak organizmalar için toksiktir. Genetik materyalleri değiştirebilir ve kansere neden olabilir.

Ekinler, krom alımını herhangi bir zarara yol açmayacak kadar düşük olacak şekilde düzenleyen sistemler içerir. Ancak topraktaki krom miktarı arttığında, bu yine de ürünlerde daha yüksek konsantrasyonlara yol açabilir. Toprağın asitleştirilmesi, mahsullerin krom alımını da etkileyebilir. Bitkiler genellikle sadece kromu (III) emer. Bu temel krom türü olabilir, ancak konsantrasyonlar belirli bir değeri aştığında yine de olumsuz etkiler meydana gelebilir (Anonymous, 2019 ).

Kromun balık gövdelerinde biriktiği bilinmemektedir, ancak yüzey sularında metal ürünlerin atılması nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda krom, bertaraf noktasına yakın yüzen balıkların solungaçlarına zarar verebilir.

Hayvanlarda krom solunum problemlerine, hastalık, doğum kusurları, infertilite ve tümör oluşumuyla mücadele etme yeteneğine neden olabilir (Anonymous, 2019 ).



## 2.2.1. Kurşun

### 2.2.1.1. Kurşunun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları

Kurşun son derece yumuşak mavimsi-beyaz parlak,sünek bir metaldir. İletkenlik yönü zayıf olmasına rağmen korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. ancak havaya maruz kaldığında kararır. Kurşun izotopları, doğal olarak oluşan üç radyoaktif element serisinin her birinin son ürünleridir. Tetraetil kurşun (PbEt<sub>4</sub>) hala bazı derecelerde benzinlerde (benzin) kullanılmaktadır, ancak çevresel gerekçelerle kullanımdan kaldırılmaktadır.

Kurşun, araba akülerinde yaygın olarak kullanılan kurşun-asit akünün ana bileşenidir. Seramik sırlarda renklendirici, mermi olarak, bazı mumlarda fitili tehdit etmek için kullanılır. En büyük kullanımları, izleyiciyi radyasyondan koruyan bilgisayar ve televizyon ekranlarının camındadır. Diğer kullanım alanları ise kaplama, kablolar, lehimler, kurşun kristal cam eşyalar, mühimmatlar, rulmanlar ve ağırlıklı olarak spor ekipmanları şeklindedir (Anonymous, 2019 ).

### 2.2.1.2. Kurşunun çevreye ve canlı sağlığına etkileri

Günümüzde kurşun genellikle çinko, gümüş ve bakır içeren cevherlerde bulunur ve bu metallerle birlikte ekstrakte edilir. Kurşun doğal olarak çevrede oluşur. Ancak, çevrede bulunan kurşun konsantrasyonlarının çoğu insan faaliyetlerinin bir sonucudur. Kurşunun benzine uygulanması nedeniyle, doğal olmayan bir kurşun döngüsü oluşmuştur. Otomobil motorlarında kurşun yanar, böylece kurşun tuzları (klorinler, brominler, oksitler) ortaya çıkar.Bu kurşun tuzları çevreye otomobillerin egzozlarından salınarak girer. Daha büyük parçacıklar hemen yere düşer ve toprakları veya yüzey sularını kirletir, daha küçük parçacıklar havada uzun mesafeler kat eder ve atmosferde kalır. Bu kurşunun bir kısmı yağmur yağarken yeryüzüne düşecektir. İnsan üretiminin neden olduğu bu kurşun çevrimi, doğal kurşun çevriminden çok daha uzundur. Bu döngü kurşun kirliliğinin dünya çapında en önemli sorunlardan biri olmasına neden olmuştur

Kurşun, yıllar boyunca birçok uygulamayı bilen yumuşak bir metaldir. MÖ 5000'den beri sadece metalik ürünlerde, kablolarda ve boru hatlarında değil, aynı zamanda boya ve pestisitlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun, insan sağlığı

üzerinde en zararlı etkileri olan dört metalden biridir. İnsan vücuduna yiyecek (% 65), su (% 20) ve hava (% 15) yoluyla girebilir. Meyve, sebze, et, tahıl, deniz ürünleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarda kurşun içerebilir. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içermektedir. Kurşun, boruların korozyonu yoluyla içme suyuna karışması kuvvetle muhtemeldir. Hatta suyun asidik olması bu iddiayı daha da güçlü kılmaktadır. Bu nedenle, içme suyu arıtma sistemlerinin, içme amaçlarına hizmet edecek olan sudaki pH değerini özellikle dikkate almak durumundadırlar (Anonymous, 2019 ).

Bildiğimiz kadarıyla, kurşun insan vücudunda temel bir işlevi yerine getirmez, sadece yiyecek, hava veya sudan alındıktan sonra zarar verebilir.

Kurşun, aşağıdakiler gibi çeşitli istenmeyen etkilere neden olabilir, hemoglobin ve anemi biyosentezinin bozulması, kan basıncında bir artış, böbrek hasarı, sinir sistemlerinin bozulması, beyin hasarı, sperm hasarı ile erkeklerin doğurganlığının azalması, çocukların öğrenme yeteneklerinin azalması, çocukların saldırganlık, dürtüsel davranış ve hiperaktivite gibi davranış bozukluklarına neden olur (Anonymous, 2019 ).

Sadece kurşunlu benzin çevrede kurşun konsantrasyonlarının artmasına neden olmaz. Yakıt yakma, endüstriyel süreçler ve katı atık yakma gibi diğer insan faaliyetleri de katkıda bulunur (Anonymous, 2019 ).

Kurşun, su ve toprakta sutaşıma sistemindeki kurşunlu boru hatlarının korozyonu ve kurşunlu boyaların korozyonu ile sonuçlanabilir. Kurşun parçalanamaz; yalnızca diğer biçimlere dönüştürülebilir. Kurşun, su organizmaları ve toprak organizmaları vücutlarında birikir. Bunlar kurşun zehirlenmesinden kaynaklanan sağlık sorunlarına sebep olurlar. Bu nedenle kurşun kirliliğinin küresel dengeleri etkileyip etkileyemeyeceği her zaman merak konusu olmaya devam etmiştir (Anonymous, 2019).

Toprak fonksiyonları, özellikle aşırı konsantrasyonların olabileceği karayolları ve tarım arazilerinin yakınında kurşun müdahalesi ile rahatsız edilir. Toprak organizmaları da kurşun zehirlenmesinden nasibini almışlardır. Kurşun, bireysel organizmalarda ve aynı zamanda tüm gıda zincirlerinde birikebileceğinden özellikle tehlikeli bir kimyasaldır (Anonymous, 2019 ).

### 2.3.3. Nikel

#### 2.3.3.1. Nikelin kimyasal özellikleri ve uygulama alanları

Nikel gümüşümsü, sert, dövülebilir ve sünek bir metaldir olup, oldukça iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bilinen bileşiklerinde nikel +2 değerlidir, ancak diğer değerlikleri de mevcuttur. Aynı zamanda bir dizi karmaşık bileşik oluşturur. Çoğu nikel bileşiği mavi veya yeşildir. Nikel seyreltik asitlerde yavaşça çözünür, ancak demir gibi nitrik asit ile muamele edildiğinde pasif hale gelir. İnce bölünmüş nikelin hidrojeni emme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir (Anonymous, 2019).

Nikelin en büyük kullanım alanı alaşımların hazırlanması aşamasındadır. Nikel alaşımları, mukavemet, süneklik, korozyon ve ısıya karşı direnç ile karakterize edilir. Batı Dünyasında tüketilen nikelin yaklaşık% 65'i, bileşimi değişebilen ancak tipik olarak yaklaşık% 18 krom ve% 8 nikel içeren demir olan paslanmaz çelik yapmak için kullanılır. Tüketilen tüm nikelin% 12'si süper alaşımlar için kullanıldığı bilinmektedir. Tüketimin geri kalan% 23'ü ise, alaşım çelikler, şarj edilebilir piller, katalizörler ve diğer kimyasallar, madeni para, döküm ürünleri ve kaplama arasında dağılmıştır (Anonymous, 2019).

Nikelin çalışması kolaydır ve tel içine çekilebilir. Yüksek sıcaklıklarda bile korozyona karşı dayanıklıdır ve bu nedenle gaz türbinlerinde ve roket motorlarında kullanılır. Monel nikel ve bakır alaşımıdır (örneğin% 70 nikel, demir, manganez ve silikon izleri olan% 30 bakır), sadece sert değildir, aynı zamanda deniz suyuyla korozyona dayanabilir, böylece teknelerde pervane şaftı için idealdir (Anonymous, 2019).

#### 2.3.3.2. Nikelin çevreye ve canlı sağlığına etkileri

Dünyadaki bulunan nikelin çoğuna nikel erişmek mümkün değildir çünkü gezegenin% 10 nikel olan demir-nikel erimiş çekirdeğinde bulunmaktadır. Denizde çözünmüş nikel miktarının yaklaşık 8 milyar ton olduğu hesaplanmıştır. Organik maddeler, metali emmek için güçlü bir yeteneğe sahiptir, bu nedenle kömür ve yağ önemli miktarda nikel içermektedirler. Topraktaki nikel içeriği bazı kil ve tınlı topraklarda 0.2 ppm kadar düşük veya 450 ppm kadar yüksek olabilir. Ortalama değer

ise 20 ppm civarındadır. Nikel, bazı enzimlerin önemli bir bileşeni olduğu bazı çekirdeklerde oluşur. Nispeten zengin bir başka nikel kaynağı, 7.6 mg / kg kurutulmuş yapraklara sahip olan günlük hayatımızın vazgeçilmez içeceği olan çay yaprağıdır. Nikel, millerit içindeki kükürt, mineral nikolit içindeki arsenik ve nikel bakımında arsenik ve kükürt ile birleşir. Nikelin çıkarıldığı cevherlerin çoğu pentlandit gibi demir-nikel sülfürlerdir (Anonymous, 2019 ).

Nikel, çevrede çok düşük seviyelerde oluşan bir bileşiktir. İnsanlar birçok farklı uygulama için nikel kullanırlar. Nikelin en yaygın uygulaması, çelik ve diğer metal ürünlerin bir bileşeni olarak kullanılmasıdır. Mücevher gibi yaygın metal ürünlerde bulunur (Anonymous, 2019 ).

Gıda maddeleri doğal olarak az miktarda nikel içerir. Çikolata ve yağların çok yüksek miktarlarda bulunduğu bilinmektedir. İnsanlar kirli topraklardan büyük miktarlarda sebze yediklerinde nikel alımı artacaktır. Bitkilerin nikel biriktirdiği bilinir ve sonuç olarak sebzelerden nikel alımı belirgin bir düzeyde olacağı kesindir. Sigara içenler akciğerlerinde daha yüksek miktarlarda nikel birikimine sahip oldukları bilinmektedir. Son olarak, nikelin bulunabileceği bir başka alan ise kullandığımız deterjanlardır (Anonymous, 2019 ).

İnsanlar yemek yiyerek, su içerek, sigara içerek ve de havayı teneffüs ederek ciddi anlamda nikel maruz kalabilirler. Nikel ile kirlenmiş toprak veya su ile cilt teması da nikel maruziyetine neden olabilir. Küçük miktarlarda nikel insan için gereklidir, ancak alım çok yüksek olduğunda insan sağlığı için bir tehlike olabilir.

Çok büyük miktarda nikel alımı ciddi anlamda sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmekte olup bunlar şöylece sıralanabilirler:

Akciğer kanseri, burun kanseri, gırtlak kanseri ve prostat kanseri, Nikel gazına maruz kaldıktan sonra hastalık ve baş dönmesi, akciğer ambolisi, solunum yetmezliği, doğum kusurları, astım ve kronik bronşit, özellikle mücevherlerden kaynaklanan deri döküntüleri gibi alerjik reaksiyonlar, kalp hastalıkları

Nikel, santraller ve çöp yakma fırınları tarafından havaya salınır. Daha sonra yağmur damlaları ile reaksiyonlardan sonra yere yerleşecek veya düşecektir. Nikelin havadan çıkarılması genellikle uzun zaman alır. Atık su akımlarının bir parçası olduğunda nikel yüzey suyuna da neden olabilir. Çevreye salınan tüm nikel bileşiklerinin büyük kısmı tortu veya toprak partiküllerine yapışır ve sonuç olarak hareketsiz hale gelir. Ancak asidik toprakta, nikel daha hareketli hale gelir ve genellikle yeraltı suyuna kadar durulanır.

Nikelin insanlar dışındaki organizmalar üzerindeki etkileri hakkında çok fazla bilgi mevcut değildir. Kumlu topraklardaki yüksek nikel konsantrasyonlarının bitkilere açıkça zarar verebileceğini ve yüzey sularındaki yüksek nikel konsantrasyonlarının alg büyüme oranlarını azalttığı bilinmektedir. Mikroorganizmalar ayrıca nikelin varlığı nedeniyle büyüme düşüşünden muzdarip olabilir, ancak genellikle bir süre sonra nikel karşı direnç geliştirirler (Anonymous, 2019 ).

Hayvanlar için nikel az miktarda önemli bir gıda maddesidir. Ancak nikel sadece temel bir unsur olarak elverişli değildir; tolere edilebilir maksimum miktarlar aşıldığında da tehlikeli olabilir. Bu, özellikle rafinerilerin yakınında yaşayanlar olmak üzere, hayvanların vücutlarındaki farklı bölgelerde çeşitli kanser türlerine neden olabilir.

Nikelin bitkilerde veya hayvanlarda biriktiği bilinmemektedir (Anonymous, 2019 ).

### **2.3.4. Vanadyum**

#### **2.3.4.1. Vanadyumun kimyasal özellikleri ve uygulama alanları**

Vanadyum, bazı minerallerde bir arada bulunan ve esas olarak belirli alaşımları üretmek için kullanılan nadir, yumuşak, sünek gri-beyaz bir elementtir. Vanadyum, yüzeydeki koruyucu bir oksit filmi nedeniyle korozyona karşı dayanıklı olup, yaygın olarak +2, +3, +4 ve +5 oksidasyon basamaklarında bulunur (Anonymous, 2019 ).

Üretilen vanadyumun çoğu (yaklaşık% 80) ferrovanadyum veya çelik katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Titanyum alaşımlarında alüminyum ile karıştırılmış jet motorlarında ve yüksek hızlı hava çerçevelerinde, alaşımları nükleer reaktörlerde de kullanılır, çünkü vanadyum düşük nötron soğurma kabiliyetine sahip olduğundan, yüksek sıcaklıklarda deforme olmayan bir metaldir (Anonymous, 2019 ).

Vanadyum oksit ( $V_2O_5$ ), sülfürik asit ve maleik anhidrit üretiminde ve seramik yapımında katalizör olarak kullanılan bir metal olup, yeşil veya mavi renk tonu üretmek için cama eklenir. Vanadyum dioksit ( $VO_2$ ) ile kaplanmış cam, belirli bir sıcaklıkta kızılötesi radyasyonu engelleyebilme özelliğine sahiptir (Anonymous, 2019 ).

### 2.3.4.2. Vanadyumun çevreye ve canlı sağlığına etkileri

Vanadyum asla doğada saf olarak bulunmaz, aralarında patronit, vanadinit, karnotit ve boksit olmak üzere yaklaşık 65 farklı mineralde bulunur. Vanadyum, ham petrol, kömür, petrol ve katran kumları gibi karbon içeren yataklarda oluşmaktadır. Vanadyum çoğu toprakta değişken miktarlarda bol miktarda bulunan ve mevcudiyetini ciddi oranlarda bitkilere yansıtan bir metaldir (Anonymous, 2019 ).

Vanadyum bileşikleri canlı ve insan sağlığı için ciddi bir tehlike olarak görülmemekle birlikte, vanadyum peroksit tozuna maruz kalan işçilerin ciddi göz, burun ve boğaz tahrişine maruz kaldıkları tespit edilmiştir. Vanadyumun insanlar tarafından alınması esas olarak karabuğday, soya fasulyesi, zeytinyağı, Ayçiçek yağı, elma ve yumurta gibi gıda maddeleriyle gerçekleşmektedir (Anonymous, 2019 ).

Aşırı miktarda vanadyum, alımı insan sağlığı üzerinde bazı olumsuzluklara sebep olduğu tespit edilmiş olup, bunlar hava yoluyla gerçekleştiğinde, bronşit ve zatürreye neden olabilir. Vanadyumun akut etkileri, akciğerlerin, boğazın, gözlerin ve burun boşluklarının tahrişidir. Ayrıca sebep olduğu diğer sağlık sorunları Kalp ve damar hastalıkları, mide ve bağırsak iltihabı, sinir sisteminde hasar, karaciğer ve böbreklerin kanaması, deri döküntüleri, şiddetli titreme ve felç, burun kanaması ve boğaz ağrıları, zayıflama, baş dönmesi, davranış değişiklikleri şeklinde sıralanabilir.

Vanadyum, alglerde, bitkilerde, omurgasızlarda, balıklarda ve diğer birçok türde ve ortamda bulunabilmektedir. Midye ve yengeçlerde, biyolojik sularda birikmesi sonucu deniz suyunda bulunan derişimden yaklaşık 105 ila 106 kat daha fazla derişime olduğu tespit edilmiştir (Anonymous, 2019 ).

Vanadyum, çeşitli nörolojik etkileri olan belirli enzimlerin hayvanlarla inhibisyonuna neden olduğu gibi, solunum bozukluklarına, felçlere ve karaciğer ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Test hayvanlarıyla yapılan laboratuvar testleri, sonucu, vanadyumun erkek hayvanların üreme sistemine zarar verebileceğini ve dişi plasentada biriktiğini göstermiştir. Ayrıca, vanadyum bazı durumlarda DNA değişikliğine neden olabilir, ancak hayvanlarda kansere neden olamaz (Anonymous, 2019)

### 2.3.4.3. Petrol ve petrol ürünlerinde vanadyum

Ham petrolde bulunan metalik elementlerin konsantrasyonunun incelenmesi, birincil ve ikincil göç çalışmalarında termal olgunluk, petrol-petrol ve petrol-kaya korelasyonu ile ilgili jeokimyasal yorumlarda kullanılmıştır; eser metal içeriği, petrolün üretildiği coğrafi yerin bir özelliğidir. Eser metaller, arıtma işlemi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir ve ara ve son ürünlerin kalitesini düşürebilir. Bunun yanı sıra, çevrenin potansiyel kontaminasyonu hakkında endişe vardır, çünkü metaller çevreye rafine yağın yanma ürünleri yoluyla girer. Tüm bu faktörler, petrolü eser metal içeriğine göre karakterize etme gereğine işaret ediyor. Vanadyum genellikle petrol numunelerinde en bol iz metaldir; bazı ham petroller 0,1 mg kg<sup>-1</sup>'den daha az içermesine rağmen konsantrasyon seviyelerinde 1500 mg kg<sup>-1</sup>'e kadar bulunabilir. Çoğunlukla, ham petrolün oluşumundan kaynaklanan porfirinler (vanadil porfirinler) ile organometalik kompleksler formundaki vanadil iyonu (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) olarak, ham petrolün oluşumundan kaynaklanan, büyük ölçüde bitki klorofilleri ile ikame edilir. Porfirin komplekslerinde, vanadyum dört azot verici atom ile bağlanırken, porfirin olmayan bileşiklerde azot, oksijen ve kükürt, -diketonlar, -ketoiminler, salisilatiminler, monotiyo- ve ditiyo- diketonlar, mono- ve ditio-karbamatlar, vb. (Sebor ve ark., 1975. ; Dickson ve ark.,1972).

Ciddi bir katalizör zehiri olduğu ve rafineri operasyonlarında istenmeyen yan reaksiyonlara neden olabileceğinden, ham petrol ve türevlerinde vanadyum miktarının belirlenmesine ihtiyaç vardır. Gözenek engelleme, aktif sitelerin kirlenme ve katalizör seçicilik değişikliği tipik sorunlardır (Branthaver ve Filby, 1987). Vanadyum bileşikleri ayrıca düşük erime noktalarına sahip sodyum vanadatların enerji santrallerinin yanma odasında oluşmasından kaynaklanan korozyon problemlerine neden olur; erimiş vanadatlar süper ısıtıcıların metal yüzeyi ile reaksiyona girerler ve metal oksidi oluştururlar ( Reid, 1971).

## 2.4. Eser Element Analiz Yöntemleri

Eser elementlerin ve metalloidlerin kimya, biyoloji, tıp, eczacılık gıda, çevre ve tarım gibi alanlarda kullanılmaları ve ölçümleri günümüzde artarak devam etmektedir. Eser element analizlerinde doğru, güvenilirliği yüksek ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek önem arz etmektedir. Bu sebeple bu alanlardaki eser element tayinleri için hızlı,

basit, ucuz ve seçiciliği yüksek teknik ve yöntemlerin geliştirilmesi ve bu alandaki çalışmalar son yıllarda artarak devam etmektedir. Bu ve benzeri analiz ve tayin yöntemleri çok farklı yöntem ve cihazlarla yapılması mümkün olmakla birlikte , başta Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), olamak üzere , Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (ETAAS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS),İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES),Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), Atomik Emisyon Spektrometresi,(AES), X-ışını Absorpsiyon Spektrometrisi ve Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), yaygın şekilde kullanılan tekniklerdendir (Beauchemin,2006).

Çevresel numunelerde ağır metallerin belirlenmesi için en popüler analitik yöntemler, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Liu ve ark., 2008; Ghaedi ve ark., 2007; Dadfarnia ve ark., 2007), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) (Liu ve Liang, 2008; Pedro ve ark., 2008), atomik emisyon spektrometresi (AES) (Webb ve ark., 2007), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) (Cvetkovic ve ark., 2006), atomik floresan spektrometresi (AFS) (Wu ve ark., 2007; Yu ve ark., 2007), endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Maltez ve ark., 2008; Chen ve ark., 2007), endüktif olarak eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP AES) (Deng ve Chan, 2001; Zhang ve ark., 2007), endüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) (Mikula va Puzio, 2007; Suleiman ve ark., 2007; Deng ve ark., 2008) ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) (Ma ve ark., 2007) yöntemleridir. Bu yöntemlerin ağır metallerin kantitatif analizindeki popüleritesi, yüksek duyarlılıkları ve seçicilikleri nedeniyle şaşırtıcı değildir. Genellikle, yukarıda belirtilen yöntemler, her bir metalin toplam konsantrasyonunun belirlenmesi için uygulanır (Grabowska, 2011).

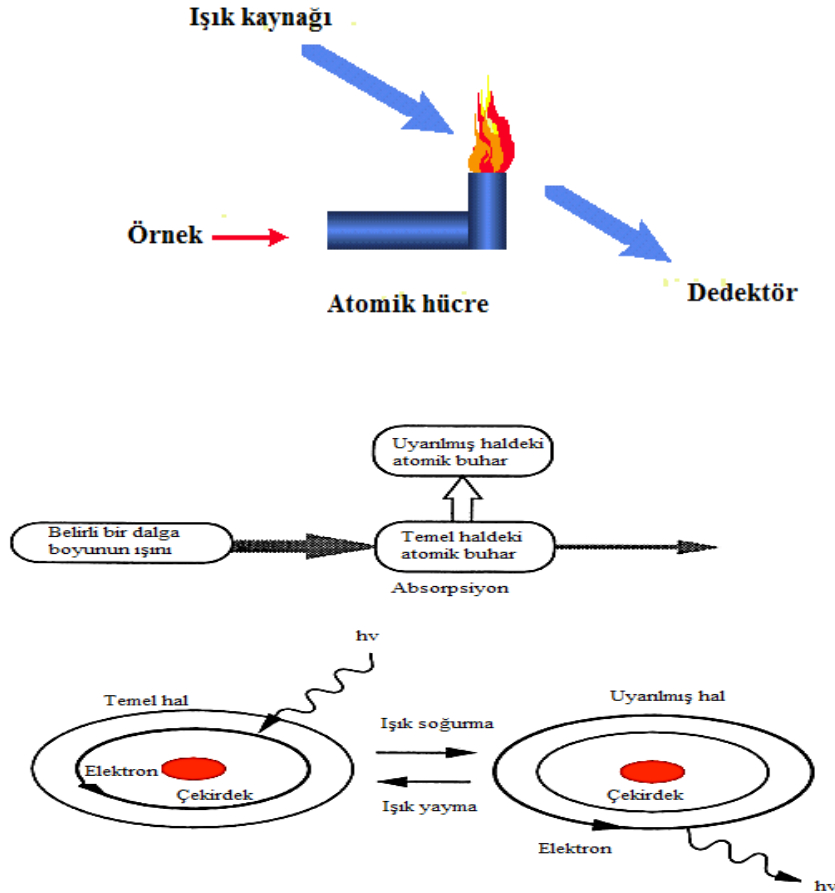
## **2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, temel haldeki gaz atomlarının absorbandsını ölçme ilkesine dayanan bir tekniktir. Atomlar ultraviyole veya görünür ışığı absorbe eder ve daha yüksek elektronik enerji seviyelerine geçiş yaparlar. Analit konsantrasyonu ölçmek için absorbe edilen miktar dan yararlanılarak derişim hesaplanabilir.



Konsantrasyon ölçümleri genellikle cihazı bilinen konsantrasyon standartlarına göre kalibre ettikten sonra bir çalışma eğrisinden belirlenir. Atomik absorpsiyon, çevre,su,toprak ve gıda numunelerdeki metalleri ve metaloidleri tespit etmek için, çok yaygın kullanılan bir tekniktir.

Metalik türler içeren bir çözelti bir alevle temas ettirildiğinde, metalik türlerin buharı elde edilecektir. Bazı metal atomları daha yüksek enerji seviyesine yükseltilebilir ve karakteristik ışın yayabilir. Bununla birlikte, büyük miktarda metal atomu, yayılmayan temel durumunda kalacaktır. Belirli elementlerin bu temel durumdaki atomları, kendi spesifik rezonans dalga boylarındaki ışını alırlar. Bu nedenle, bu dalga boyunun bir ışığı metalik türlerin atomuna sahip bir alevden geçtiğinde, ışığın bir kısmı absorbe edilecek ve absorpsiyon, alevdeki atomun yoğunluğu ile orantılı değişecektir.



Şekil 2.9. Atomik absorpsiyon ve emisyonun diyagramı

### 2.5.1. AAS tarafından tespit edilebilen elementler

Alüminyum (Al)	Arsenik (As)	Baryum (Ba)
Bakır (Cu)	Hafniyum (Hf)	Demir (Fe)
Civa (Hg)	Niyobyum (Nb)	Kalay (Sn)
Kadmiyum (Cd)	Nikel (Ni)	Magnezyum (Mg)
Kalsiyum (Ca)	Kurşun (Pb)	Vanadyum (V)
Antimon (Sb)	Berilyum (Be)	Tungsten (W)
Galyum (Ga)	İndiyum (In)	Vanadyum (V)
Molibden (Mo)	Rutenyum (Ru)	Çinko (Zn)
Kobalt (Co)	Manganez (Mn)	Zirkonyum (Zr)
Krom (Cr)	Lityum (Li)	

Atomlaştırıcıdaki atomlar, belirli bir miktarda enerjiyi (belirli bir dalga boyunun radyasyonu) absorbe ederek kısa bir süre (nanosaniye) için daha yüksek orbitallere (uyarılmış durum) yükseltir. Bu enerji miktarı, yani dalga boyu, belirli bir elementteki belirli bir elektron geçişine özgüdür. Genel olarak, her dalga boyu sadece bir elemente karşılık gelir ve bir emme hattının genişliği, tekniğe elementsel seçiciliğini veren sadece birkaç Pico metre (pm) civarındadır. Numunesiz ve atomizörde bir numune bulunan radyasyon akısı bir dedektör kullanılarak ölçülür ve iki değer (absorbans) arasındaki oran, Beer-Lambert Yasası kullanılarak analit konsantrasyonuna veya kütleyle dönüştürülür.

#### Beer-Lambert yasası:

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, bir numunedeki belirli bir analitin konsantrasyonunu belirlemek için Lambert-Beer yasasına dayanır. İstenen numune elementinin soğurma spektrumu ve molar soğurması bilinmektedir, atomize edilmiş numuneden bilinen bir miktarda enerji geçirilir ve daha sonra ışığın miktarı ölçülerek, ölçülen elemanın konsantrasyonunu belirlemek mümkündür. Absorbans ile emici bir türün konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A = Absorbans

l = hücre yolu (cm)

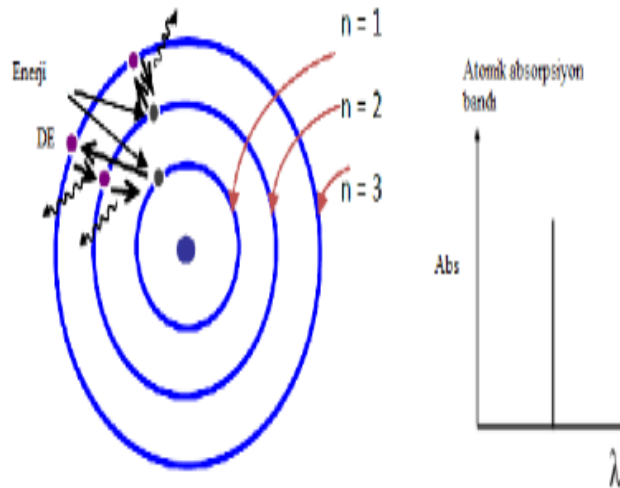
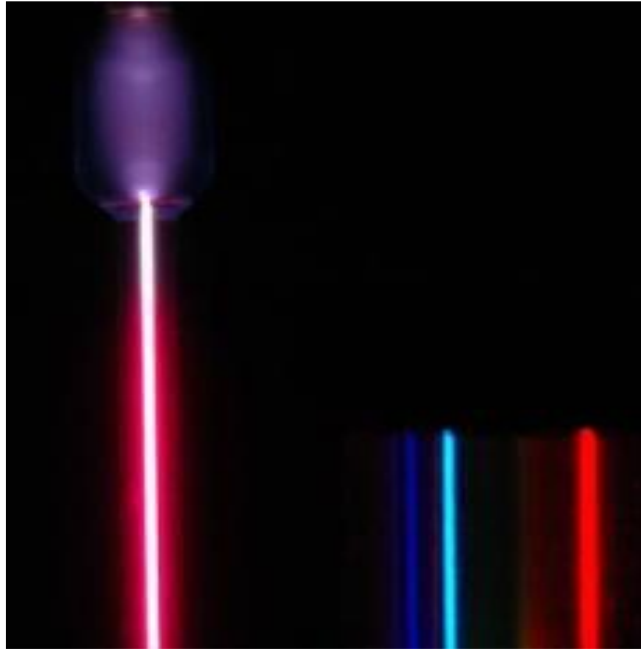
$c$  = molar konsantrasyon

$\varepsilon$  = dalga boyuna bağı molar emicilik katsayısı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde Lambert-Beer'in kanununun uygulanması, numune matrisinden atomizasyondaki değişiklikler ve analit atomlarının konsantrasyon ve yol uzunluğunun homojen olmaması nedeniyle zordur. Konsantrasyon ölçümleri genellikle bilinen konsantrasyon standartlarıyla oluşturulan bir kalibrasyon eğrisinden belirlenir.

### 2.5.2. Atomik spektrumlar

Atomik spektrumlarda keskin bantlar bulunur. Örneğin hidrojen spektrumu:



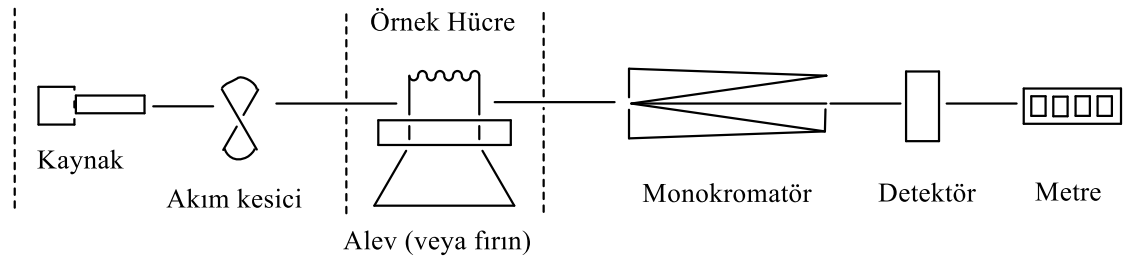
### 2.5.3. AAS 'nin enstrümantasyonu

Atomik soğurma aletleri

- Işık kaynağı
- monokromatör
- İçine numunenin verildiği alev veya elektrotermal atomlaştırıcı
- atomlaştırıcı
- detektörden oluşur



Şekil 2.10. Atomik absorpsiyon cihazı



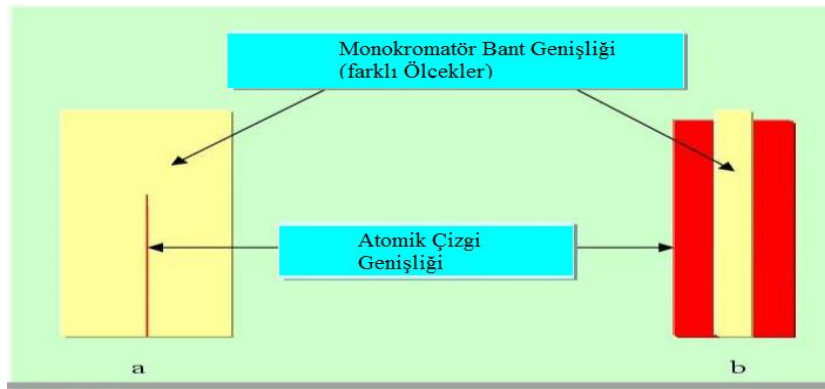
Şekil 2.11. AAS şematik gösterimi

#### Işık Kaynağı

UV-Vis bölgesinde ışın gerekli olmasına rağmen, geniş bant kaynakları kullanamayız. Bunun nedeni, en iyi monokromatörlerin bile atomik absorpsiyon hattından daha dar bir bant genişliği sağlayamamasıdır. Gelen radyasyonun bant genişliği çizgi genişliğinden daha genişse, absorpsiyon ölçülmesi zor olan ve çok düşük hassasiyetlere yol açacak olan büyük bir sinyalin sadece küçük bir kısmı olacağından ölçüm başarısız olacaktır (şekil a). Bu nedenle, bant genişliği emme hatlarınınkinden daha dar olan hat kaynakları kullanılmalıdır . Bu, analit atomlarının bu hattı emebileceği ilgili elemntin emisyon hattını üreten bir lamba kullanılarak elde edilebilir. Emilim hattından daha dar bir emisyon hattı elde etmek için koşullar belirlenir. Bu aslında aşağıdaki koşullarda bir emisyon hattı elde edilerek gerçekleştirilebilir:

**1. Düşük sıcaklıklar:** Doppler genişlemesini azaltmak için (kaynağın sıcaklığı her zaman alevlerdeki sıcaklıktan çok daha az olduğu için kolayca elde edilebilir

**2. Daha düşük basınçlar:** bu basınç genişlemesini azaltır ve böylece çok dar bir emisyon hattı oluşturur. Atomik Çizgi Genişliği Monokromatör Bant Genişliği (farklı Ölçekler), bu, her bir öge için zahmetli ve rahatsız edici olan ayrı bir lambaya ihtiyaç olduğunu düşündürebilir. Bununla birlikte, son gelişmeler çok elementli lambaların kullanılmasına yol açmaktadır. Bu durumda, tüm elementlerden gelen çizgiler karışmamalı ve monokromatör tarafından kolayca çözümlenmelidir, böylece belirli bir zamanda, bir elementin tek bir satırı çıkış yarığında ayrılır.



Şekil.2.12. Monokromatörün şematik gösterimi

### Oyuk Katot Lambası (HCL)

Oyuk katot lambası atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan en yaygın kaynaktır. Bir tungsten anottan ve iç yüzeyi ilgili metal ile kaplanmış silindirik bir katottan oluşur. İki elektrot genellikle bir kuvars pencereli bir cam tüp içine kapatılır ve düşük basınçta (1-5 torr) argon ile doldurulur. Argonun iyonizasyonu, pozitif yüklü  $Ar^+$ 'nın hızlı bir şekilde negatif yüklü katoda doğru sıçratmaya neden olduğu yaklaşık 300 V DC uygulanması ile zorlanır. Püskürtülmüş atomların bir kısmı uyarılır ve böylece atomlar temel hale döndüğünde fotonlar yayar. Katodun silindirik şekli, kirişi sınırlı bir bölgede yoğunlaştırmaya hizmet eder ve içi boş yüzeyde püskürtülmüş atomların yeniden konumlandırılmasını artırır. Yüksek potansiyeller genellikle yüksek akımlarla sonuçlanır ve bu da daha yoğun ışık üretir. Ancak sonuç olarak Doppler genişlemesi artar. Ek olarak, daha yüksek akımlar, kendi kendine soğurma olarak

adlandırılan emisyon ışınının bir kısmını emecek yüksek oranda kesilmemiş atomlar üretecektir (bu durumda hattın merkezinde daha düşük bir yoğunluk gözlenir).



Şekil 2.13. Oyuk katot lambası

### **Monokromatör**

Bu bir AAS spektrometresinde çok önemli bir parçadır. Binlerce çizginin tümünü ayırmak için kullanılır. İyi bir monokromatör olmadan, tespit limitleri ciddi şekilde tehlikeye atılır. Bir monokromatör, örnek tarafından emilen ışığın spesifik dalga boyunu seçmek ve diğer dalga boylarını ayırmak için kullanılır. Spesifik ışığın seçimi, seçilen elementin başkalarının varlığında belirlenmesine izin verir.

### **Atomlaştırıcı**

Atomizasyon, parçacıkların ayrı ayrı moleküllere ayrılması ve moleküllerin atomlara ayrılmasıdır. Bu, analitin bir alev veya grafit fırında yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmasıyla yapılır. Atom hücresinin rolü, öncelikle bir sıvı numuneyi çözmektir ve daha sonra katı parçacıklar, serbest gaz halindeki temel hal formlarına buharlaştırılır. Bu formda, atomlar ışık kaynağından yayılan ışığı absorbe edecek ve böylece konsantrasyonla orantılı ölçülebilir bir sinyal oluşturacaklardır. İki tür atomizasyon vardır: Alev ve Grafit fırın atomizasyonu.

### **Numunenin tanıtıldığı alev veya elektrotermal atomlaştırıcı**

Alev bileşenlerinin (moleküler yanıcı ürünler) varlığı ve bazen de brülör kafasındaki kirlilikler nedeniyle alevlerde önemli miktarlarda emisyon meydana gelebilir. Bu yayılan ışın AAS tarafından başarılı hassas saptamalar için giderilmelidir, aksi takdirde negatif bir hata daima gözlenir. Dedektör, alevden (Pe) yayılan ışının

gücüne ek olarak, iletilen ışının (P) gücü olan genel sinyali görecektir. Bu nedenle, absorbanı ölçüyorsak, dedektör yüksek bir iletim sinyali olarak göründüğünü ölçeceği için, olumsuz bir hataya neden olacaktır. Emisyon ölçümlerinde her zaman pozitif bir hata olacaktır çünkü alevden kaynaklanan emisyon gerçek numune emisyonuna ilave bir değerdir. Bu nedenle, bu müdahalenin alevlerdeki emisyonun kurtulmamız gerektiği açıktır.

## **2.6. AAS'nin analitik performansı**

AAS'nin analitik performans parametreleri; duyarlık, doğruluk, kesinlik ve tayin sınırı olarak bilinir (Kariper, 2008).

### **2.6.1. Duyarlık**

Analitik kimyada duyarlık, standart çözeltilerin derişimlerine karşı ölçülen absorban değerlerinin grafiğinin kalibrasyon eğrisinin eğimi şeklinde ifade edilir. Atomik absorpsiyon spektrofometresinde ise duyarlık, analiz elementinin net olarak % 1'lik absorpsiyonuna değerine karşılık gelen çözeltilerin derişimi şeklinde ifade edilmiştir (Oymak, 2003).

### **2.6.2. Doğruluk**

Analitik kimyada doğruluk, bir analitin ölçülen değerinin bilinen gerçek değere olan yakınlığı şeklinde tanımlanır ve uygulamada analizin çok kez tekrarlanması sonucunda elde edilen değerlerin ortalamasının gerçek değere yakınlığı şeklinde ifade edilir (Oymak, 2003).

### **2.6.3. Kesinlik**

Kesinlik, tanım olarak elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olmasının ölçüsüdür. Bir ölçümde sonuçlar birbirine yakınlığı ne kadar yüksekse ölçümün kesinliği de o kadar yüksek olarak kabul edilir. Kesinliğin yüksek olmasının en yaygın ölçüsü standart sapmanın bir o kadar düşük olması şeklinde ifade edilir (Gündüz, 2002).

Analitik kimyada gözlenebilme sınırı analitik yöntemin performansını belirleyen en belirleyici ölçüt olmasının yanısıra aynı zaman cihazın performansına da bağlıdır. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve  $x = x_{k\ddot{u}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{u}r}$  ile bulunan derişimdir.  $x_{k\ddot{u}r}$ , kör çözeltilinin ortalama sinyalini ve  $s_{k\ddot{u}r}$  de standart sapmasını göstermektedir, tespit edilen x absorbansı gösterir ve kalibrasyona eğrisine karşılık gelen derişim bu grafikten hesaplanır. Bu değer gözlenebilme sınırını belirler. Herhangi bir analitik yöntem ya da cihazın sahip olduğu duyarlık özellikle gözlenebilme sınırını etkileyen en önemli faktörlerdendir (Elçi, 1998).

#### **2.6.4. Tayin sınırı**

Analitik ölçümlerde tayin yapılırken metodun geçerliliğini korumak için genellikle gözlenebilme sınırına yakın derişimlerde tayin yapılamaz. Bu durumlara tayinin yapıl derişim değerinin en az 5 ya da 10 katı alınmalıdır. Bu değer tayin sınır değeri olarak adlandırılır (Hazer, 2003; Elçi, 1998, Gündüz, 2002).

### **2.7. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini**

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı yaygın olarak metallerin tayininde özellikle de eser elementlerin tayininde kullanılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS'de okunan absorbans değerleri çizgi spektrumuna girer. Çizgi kalınlığı 0,05 Å kadardır. AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır (Şahan, 2006).

#### **2.7.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi**

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına göre yapılır. Tayin için gerekli optimum şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek bunlara karşılık gelen derişimler



grafiğe aktarilarak uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilip numunenin absorbands okunarak grafikteki değere karşılık gelen değer analiz edilen numunenin derişim değer olarak kaydedilir (şahan, 2006).

### **2.7.2. Standart ekleme yđntemi**

Analitik tayin sırasında numunenin bulunduğu matriksten kaynaklı fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçları etkileyerek sapmalara neden olurlar. Numunedeki matriks eğer tam olarak bilinmezse matriksin etkisini standart şözeltilele tümüyle bertaraf etmek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbands derişim ilişkisi standart şözeltilelerinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yđntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbands ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbandslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir (şahan, 2006).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada adsorbentin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir. Çalışmada, toluen ve N,N-dimetilformamid kullanılmadan önce destillenip daha sonra metalik sodyum üzerinden kurutulmuştur. Diğer çözücüler herhangi bir saflaştırma işlemleri olmadan kullanılmıştır. Çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

- Silika jel 60 (0,063–0,2 mm) (Merck)
- % 98 3-Kloropropiltrimetoksisilan (Merck)
- Dimetil 5-aminoisofthalat (Sigma-Aldrich)
- Trietilamin (Merck)
- Toluen (Sigma-Aldrich)
- Metalik sodyum (Merck)
- Benzaldehit
- N,N-dimetilformamid (Sigma-Aldrich)
- %80 Hidrazin hidrat(Merck)
- Metanol (Sigma-aldrich)
- % 99 Etanol (Merck)
- % 99 Dietileter (Merck)
- NaOH (Merck)
- % 37 HCl (Merck)
- Saf su
- Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:
- KCl (potasyum klorür) (Sigma)

##### 3.1.2. Kullanılan aletler

- pH metre: Hanna Instrument HI 221 Calibration Check Microprocessor.

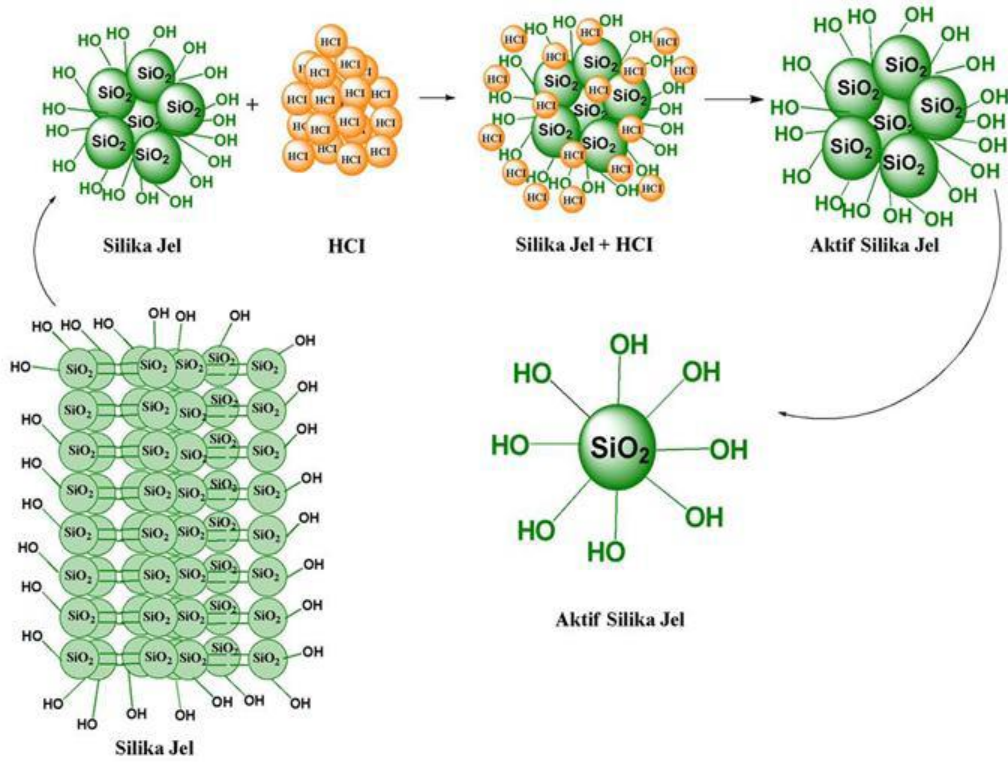
- Analitik Terazî: Analitik Terazî 0,0000 hassasiyette sahip Metler Toledo JB1603C/FACT marka hassas terazidir.
- Manyetik Karıştırıcı: Heidolph MR Hei-Standart Magnetic Stirer
- Su Banyosu: Sıcaklık çalışmalarında Polyscience marka su banyosu kullanıldı.
- Ultra Saf Su Cihazı: Sartorius Arium Comfort kullanıldı.
- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi(AAS): Metal iyonları için AAS ölçümleri ise bir Thermo Solar marka AA spektrofotometresi ile hava-asetilen alevinde yapıldı.
- Vakumlu Etüv: Protherm

## 3.2. Metod

### 3.2.1. Absorbentin hazırlanması

#### 3.2.1.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi

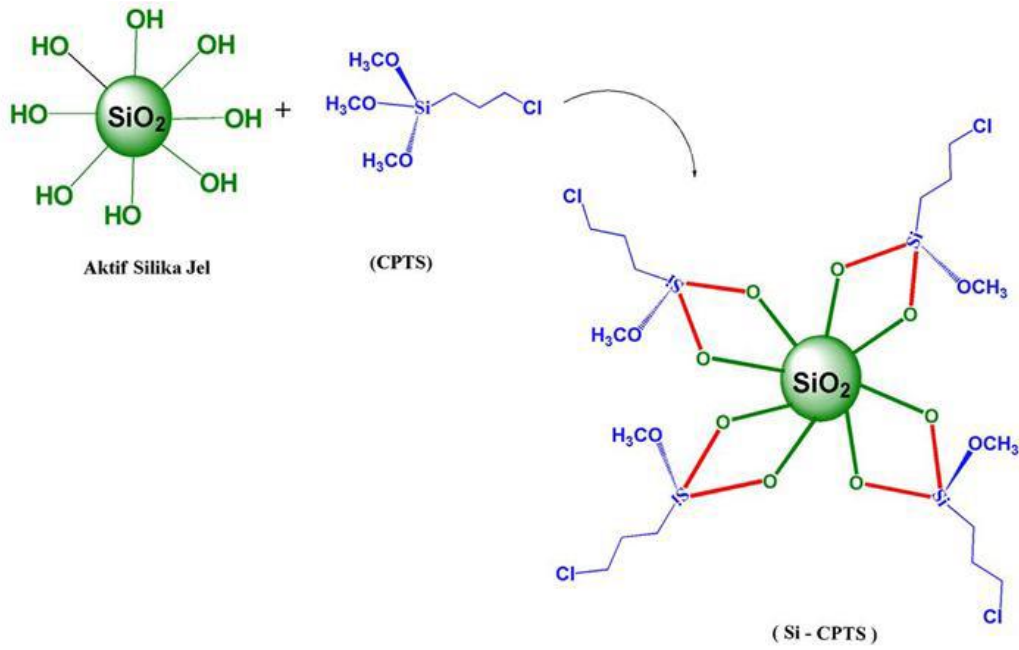
30 g silika jel bir balona aktarıldı ve üzerine 6 M ve 150 mL HCl ilave edildi. Elde edilen karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında 100 °C de karıştırıldı. Daha sonra karışım vakumda süzöldü ve HCl tamamen uzaklaşmıca kadar (süzüntünün pH'ı 7 oldu) saf su ile yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir etüvde 24 saat boyunca 70 °C' de bekletilerek kurutuldu. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılması veya her deneme yapılmadan önce kurutulması gerektiği için denemeler yapılırken aktif silika jel kurutulup kullanılmıştır (Garg ve ark. 1999). Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi **Şekil 3,1** de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi

### 3.2.1.2. Silika jel yüzeyinin 3-CPTS ile modifiye edilmesi

20 g aktif silika jel 100 mL kuru toluen içeren balona ilave edildi. Bu karışıma 10.66 mmol 3-CPTS eklendi ve karışım azot atmosferi altında 110 °C’de 96 saat boyunca geri soğutucu altında reflaks edildi. Daha sonra, oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım süzüldü. Ürün 50 mL toluen, 30 mL etanol ve 30 mL eter ile yıkandıktan sonra 70 °C’de etüvde kurutuldu. Elde edilen modifiye silika jel Si-CPTS olarak adlandırılmıştır (Prado ve Airoidi, 2001, Sales ve ark., 2004) ve Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu

### 3.2.1.3. Ligand olarak kullanılan bileşiğin sentezlenmesi

Ligand'ın sentezlenmesinde öncelikle dimetil 5-aminoisofthalat'ın hidrazit türevi hazırlandı. Daha sonra bu bileşiğin benzaldehit ile hidrazon türevi sentezlendi.

#### Hidrazit Türevinin Hazırlanması

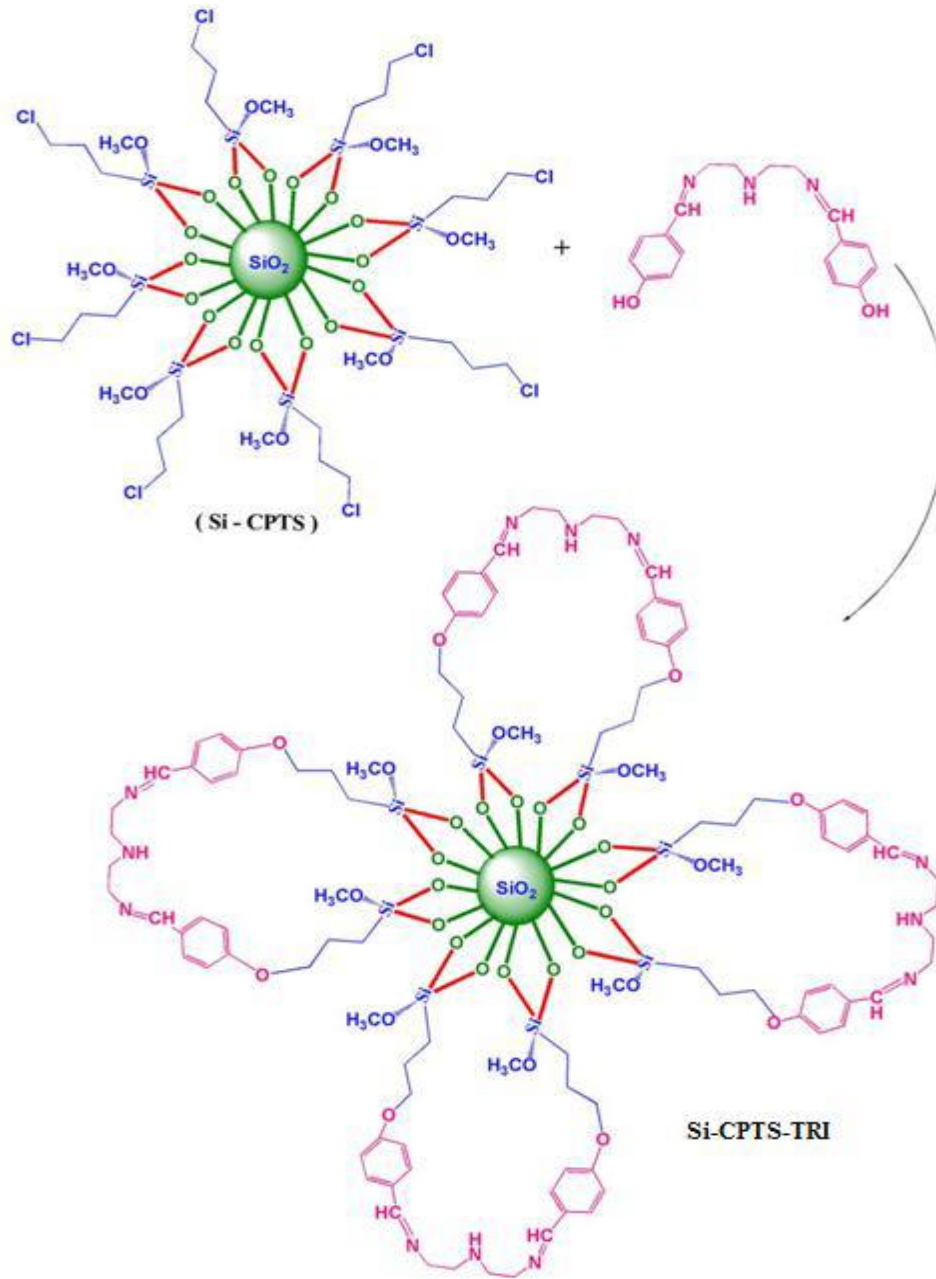
4.18 g (20 mmol) dimetil 5-aminoisofthalat 20 mL hidrazin hidratta çözüldü. Oluşan çözelti geri soğutucu altında 4 saat riflaks edildi. Ürünün oluşması için çözelti bir gece laboratuvar sıcaklığında bekletildi. Daha sonra çözelti süzülüp kurutuldu, etanol ve dietiler ile yıkandı. E.N. 295-296 °C, verim: % 92.

#### Hidrazon Türevinin Senetezlenmesi:

4.18 g (20 mmol) 5-aminoizofaltoilhidrazin 20 mL DMF'de çözüldü. Bu çözeltiye 20 mL DMF'de çözülmüş 4.066 mL (20 mmol) benzaldehit damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti geri soğutucu altında 2 saat reflux edildi. Çözelti buzlu suya aktarıldı. Daha sonra süzülüp etanol ile kaynatıldı ve tekrar süzülüp kurutuldu. E.N. 325-328 oC, verim: % 85.

### Modifiye Silika Jel'e Benzaldehit-5-aminoizoftaloilhidrazon'un İmmobilizasyonu

7.5 g modifiye silika jel, 5 g ligand ve 10 mL TEA 80 mL DMF'de çözüldü. Karışım azot atmosferi altında 165 °C de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulup 50 mL DMF ve 50 mL etanol ile yıkandı. Oluşan ürün 70 °C'de etüvde kurtulup desikatörde saklandı. Adsorbentin hazırlanması Şekil 3,3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Adsorbentin hazırlanması

### 3.2.1.4. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Ağır metal iyonlarının çeşitli derişimlerde stok çözeltileri kullanılarak derişimi  $1.10^{-3}$  M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik  $HNO_3$  (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılmaya kadar  $+4^{\circ}C$ 'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir. Ortamın pH'sını ayarlayabilmek için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KCl ilave edilerek sağlanmıştır.

### 3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirme İşlemleri

Çalışmanın amacına yönelik olarak sentezlenen **Si-CPTS –TRI** Kurşun (Pb), Krom (Cr), Nikel(Ni) ve Vanadyum(V)'un zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayırma/zenginleştirme işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan kolon tekniği kullanılmıştır. Çalışmada en uygun koşulları belirlemek amacıyla; örnek çözeltilerinin pH'sı, geri alma çözeltilerinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltilerinin ve geri alma çözeltilerinin akış hızları, örnek çözeltilerinin hacmi, analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi ve adsorbanların kapasiteleri araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla ve belgeli referans madde (NIST SRM 1640c trace elements in crude oil) kullanılarak kontrol edilmiş ve yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır.

#### 3.4.1. Kolonun deneysel uygulaması

Çalışmalar da 15 cm uzunluğunda, 10 mm çaplı, musluklu ve 250 mL hacimli çözeltiler tankına sahip cam kolonlar kullanılmıştır.

Safsızlıklardan arındırılmış ve sabit tartıma getirilmiş aktif karbon ve kurutulmuş bakteri biyokütlesi (0,6 g, **Si-CPTS –TRI**) alt ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara aktarılmıştır. Kolon dolgu maddesinin çözeltiler akışından etkilenmemesi ve dağılması için dolgu malzemesinin üstüne cam pamuğu yerleştirilmiştir. Her bir kullanımdan önce kolon, yaklaşık 10'ar mL  $2 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ve 2

mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> asit çözeltileri ve suyla yıkandıktan sonra, deneysel olarak belirlenen en uygun pH değerine ayarlı blank çözeltisi ile işleme tabi tutularak şartlandırılmıştır.

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

### **3.4.2. Model çözeltiler kullanarak optimum koşulların belirlenmesi**

Çalışmalarımızda en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için, analit iyonlarını içeren çözelti ve yeterli miktarda tampon çözelti balona eklenmiştir. Daha sonra son hacim 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanmıştır. Model çözeltinin pH'ını 2 ile 9 arasındaki değerlere ayarlamak için sodyum asetat-asedik asit, sodyum monohidrojen fosfat-potasyum dihidrojen fosfat ve amonyum klorür-amonyak tampon çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmada hazırlanan zenginleştirme kolonlarında analit iyonlarının geri kazanılmasında en iyi çalışma koşullarının ve performans faktörlerinin belirlenmesi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

### **3.4.3. pH'nın analit geri kazanma verimine etkisi**

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

### **3.4.4. Eluent çözeltisinin analit geri kazanma verimine etkisi**

Zenginleştirme işlemlerinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin uygun bir çözücü ile geri alınması gerekir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklı olduğundan en yüksek geri kazanma için inorganik asitler (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır. Analitik değerlendirme için kabul edilebilen geri kazanma değerlerini ( $\geq$  %95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri deneylerin diğer aşamalarında kullanılmıştır



### 3.4.5. Örnek hacminin analit geri kazanma verimine etkisi

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

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

### 3.5. Metodun Analitik Performansı

Belirlenen en uygun deney şartlarında; çalışma grafiğinin doğrusal olduğu aralık, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlı ölçümleri bağlı standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklere bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle ve standart referans madde (NIST SRM 1640c trace elements in crude oil) kullanılarak sınanmıştır. Yöntemin kesinliğinde aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir dizi (İleri, 2000) model çözelti, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma verimi (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağlı standart sapması (% RSD) bulunmuştur.

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

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kolon Yöntemi ile Geri Kazanma

#### 4.1.1. AAS çalışmalarında cihaz çalışma parametreleri

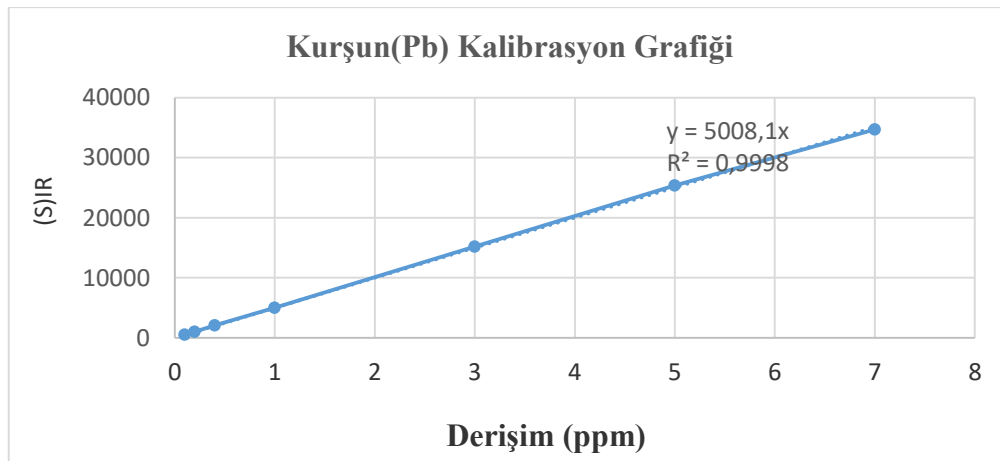
Pb, Cr, Ni, V'ün AAS ile tayini çalışmalarında kullanılan değişkenler **Çizelge 4,1'** de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Pb, Cr, Ni, V un AAS ile tayini için cihaz değişkenleri

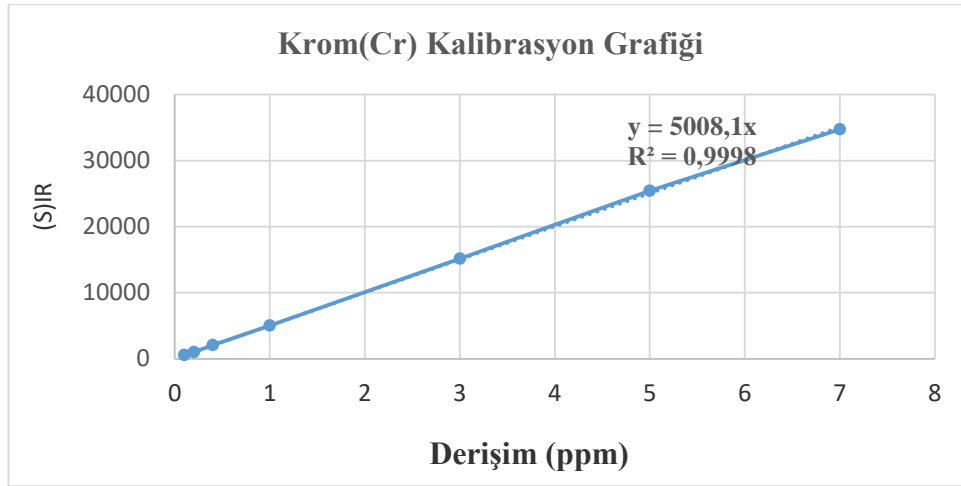
Parametreler	Pb	Cr	Ni	V
Dalga boyu, nm	328,06	314,23	324,17	318,398
N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> akış hızı, L/h	230	230	230	230
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Hava akış hızı, L/h	50	50	50	50
Alev başlığı yüksekliği, mm	5	6	5	6
Değerlendirme pikselleri,pm	3	3	3	3
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli			

#### 4.1.2. Elementlerin tayini için kalibrasyon grafikleri

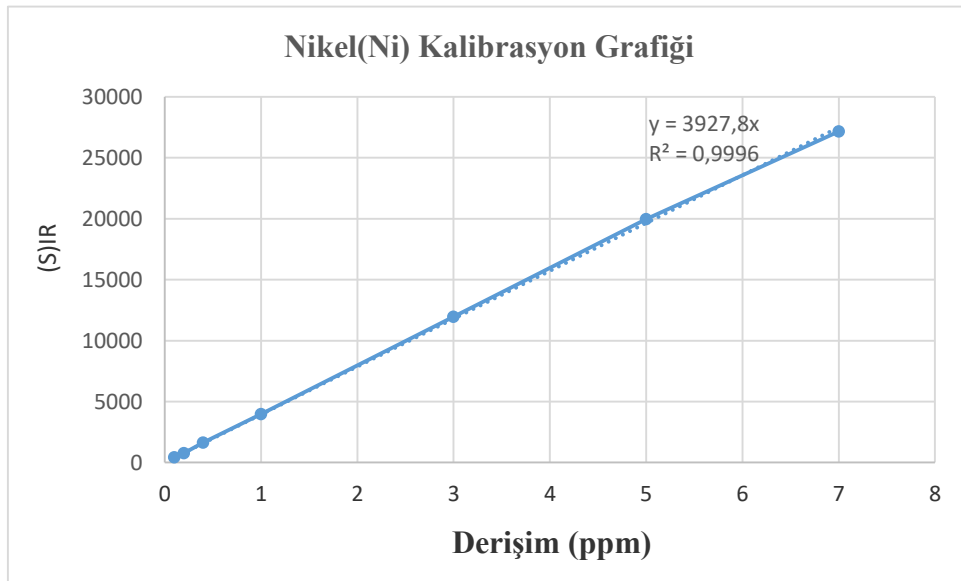
Çalışmalarda 1000 mg L<sup>-1</sup> derişime sahip Pb, Cr, Ni ve V stok standart çözeltileri kullanılmış, gerekli miktarları 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile 0,1 - 0,2 - 0,5 - 0,8 - 1,0 mg L<sup>-1</sup>'ye uygun hacimlere tamamlanarak kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (**Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4**)



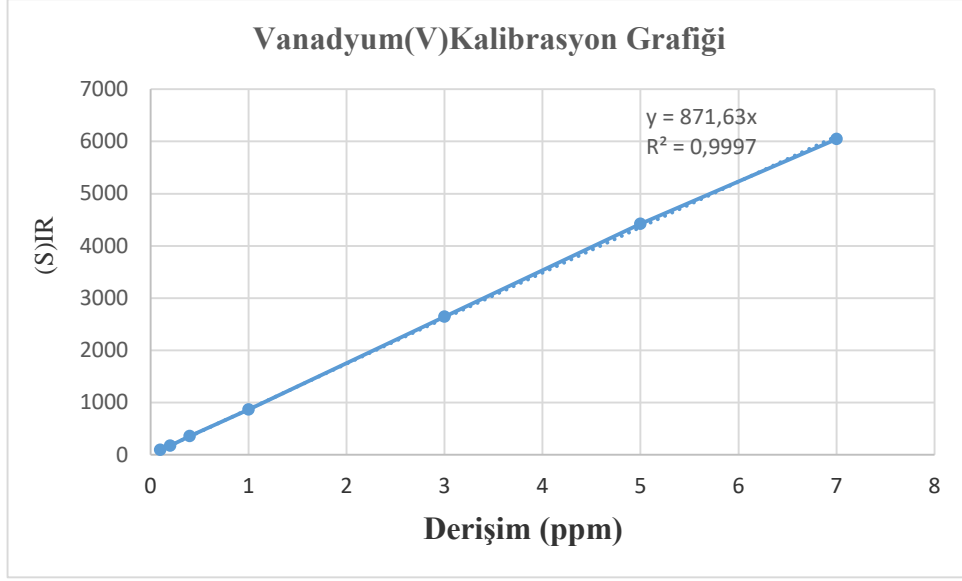
**Şekil 4.1.** Kurşun tayini için kalibrasyon grafiği



**Şekil 4.2.** Krom tayini için kalibrasyon grafiği



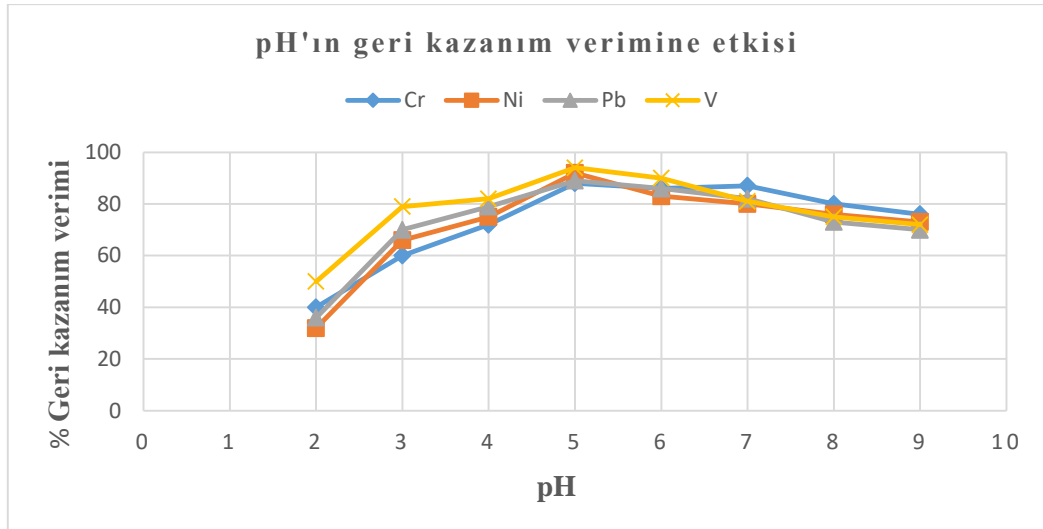
**Şekil 4.3.** Nikel tayini için kalibrasyon grafiği



**Şekil 4.4.** Vanadyum tayini için kalibrasyon grafiği

#### 4.1.3. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, pH etkisi

Pb, Cr, Ni, V'un etkisini tespit etmek için öncelikli olarak pH faktörü incelenmiştir. Geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH aralđını tespit edebilmek için için kolonlar sırasıyla pH 2, 3, 4, 5,5; 6, 7, 8, 9'a seyreltik KOH, NH<sub>3</sub> ve/veya seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. akabinde, 0,2 µg mL<sup>-1</sup> 50 mL Pb, Cr, Ni, V çözeltileri hazırlanıp, hazırlanan bu çözeltiler de sırasıyla pH 2, 3, 4, 5,5; 6, 7, 8, 9'a ayarlandıktan sonra peristaltik pompa kullanarak çözeltilerin akış hızı 2 mL min<sup>-1</sup> ye sabitlenip bu sabit hızla kolondan süzülmesi sağlanmıştır. Bu süzme neticesinde elde edilen verilere göre, geri kazanma verimlerinin pH'ya bağlı değişimini aşığıdaki **Şekil 4.5.** grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.5. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanma veriminin pH ile değişimi

Sonuçlardan en iyi geri kazanma (>%90) pH 4,5-5,5' de olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar pH 5,0' de yapılmıştır.

#### 4.1.4. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, çözelti hacmi ve derişimi etkisi

Geri kazanma verimine, geri alma çözeltisi etkisi Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin etkisini belirlemek amacıyla HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pb, Cr, Ni, V geri kazanımına elüent çözeltisinin hacim ve derişim etkisi

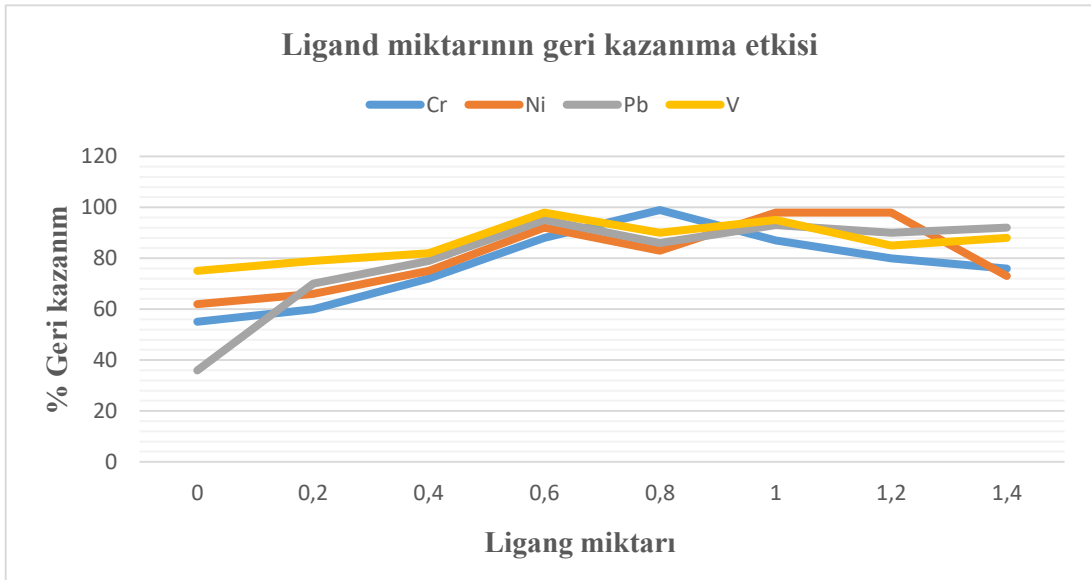
Elüent çözeltileri	Pb GKV <sup>a</sup> ,%	Cr GKV <sup>a</sup> ,%	Ni GKV <sup>a</sup> ,%	V GKV <sup>a</sup> ,%
1M, HCl,10ml	91±2	89±3	86±3	88±3
2M, HCl, 5ml	90±2	89±2	90±2	89±2
4M, HCl,4M HNO <sub>3</sub> (1/1: v/v) 10 ml	97±2	96±2	95±1	96±1
4M, HCl,4M HNO <sub>3</sub> (1/1) 10ml	95±3	91±2	93±2	92±2
1M,HNO <sub>3</sub> ,10 ml	92±2	87±1	89±1	87±3
1M,HNO <sub>3</sub> , 5 ml	88±2	91±2	89±2	90±2

GKV :Geri Kazanma Verimi, a; Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Çizelgedeki sonuçlara göre, 10 mL (4M, HCl, 4M, HNO<sub>3</sub>(1/1: (v/v)) çözeltisinin Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanması için yeterli ve en uygun olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanma > %95). En uygun geri alma(Eluent) çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 10 mL 4 M, HCl, 4 M, HNO<sub>3</sub> (1/1: v/v)) kullanılmıştır

#### 4.1.5. Pb, Cr, Ni, V'un geri kazanım verimine, Ligand miktarı etkisi

Şekil4.6. da görüldüğü gibi yedi farklı ligand miktarları alınarak yapılan geri kazanım ölçümleri neticesinde en yüksek verimin elementler bazında farklılık gösterebilir. En yüksek verimin 0,6 gram ligand ile elde edildiği gözlemlenmiştir.

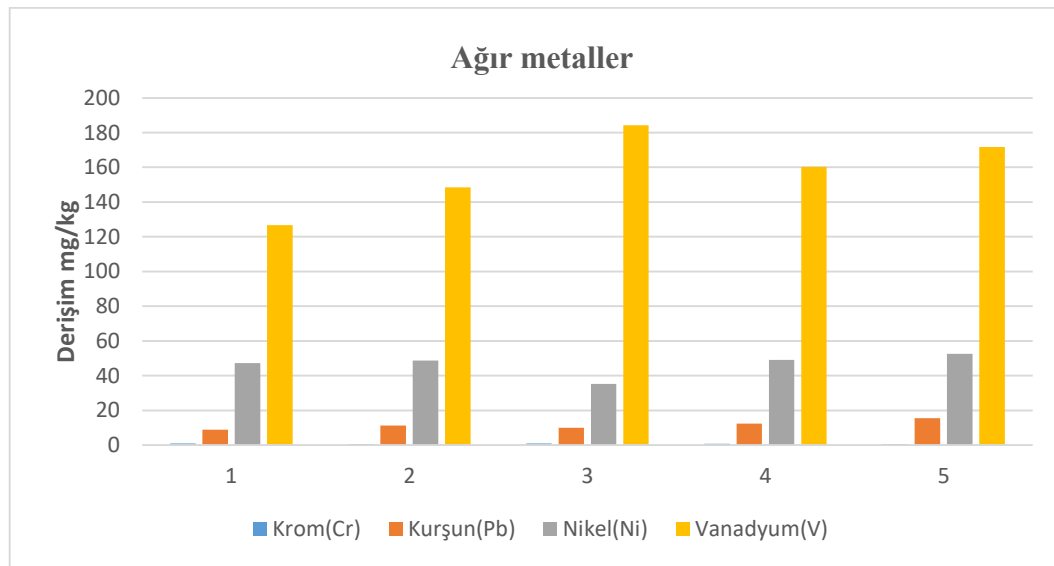


Şekil 4.6. Ligand miktarının geri kazanıma etkisi

## 4.2.Tayin Edilen Ağır Metallerin Sonuçları

Çizelge 4.3. Tayin edilen ham petrol numunelerinin ağır metal derişimleri(mg/L)

Analizi yapılan ağır metal derişimleri(mg/L)				
Ham Petrol Örnekleri	Krom(Cr)	Kurşun(Pb)	Nikel(Ni)	Vanadyum(V)
1	0,98±0,01	8,85±0,02	47,21±2,56	126,63±10,2
2	0,49±0,02	11,25±0,03	48,69±3,52	148,41±9,63
3	0,86±0,01	9,87±0,04	35,22±2,14	184,27±16,21
4	0,73±0,02	12,42±0,02	49,14±3,41	160,34±13,16
5	0,49±0,01	15,49±0,05	52,50±3,58	171,69±14,84



Şekil 4.7. Ham petroldeki ağır metal derişimleri(mg/L)

### 4.3. Ham Petrolde Ağır Metal Analizi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

**Çizelge 4.4.** Kuzey Irakta ham petrolde yapılan bir ağır metal analiz çalışması(mg/L)

	Bölgeler				
	Oryx	Sarqala	Ttopco	Tawke	Xurmala
Kurşun(Pb)	1,714	1,980	2,779	1,908	2,697
Nikel(Ni)	4,493	6,968	1,444	2,862	6,337
Krom(Cr)	1,489	1,498	1,444	1,446	1,571

Bu çalışmada kuzey Irakta ham petrol örnekleri beş farklı bölgeden alınarak ICP-OES cihazıyla tayin edilip Kurşun, Nikel ve Krom derişimleri ölçülmüştür. Bizim ölçtüğümüz sonuçlarla karşılaştırdığımız zaman bu çalışmadaki kurşun ve nikel derişimi bizim çalışmaya göre daha düşük seviyelerde ancak, krom derişimi bizim bulmuş olduğumuz değerlerin üzerinde ölçülmüştür. Bu çalışmada vanadyum ölçümü olmadığı için vanadyumu kıyaslayamıyoruz (Hamad, 2018 ).

**Çizelge 4.5.** Jenny ve arkadaşlarının ham petrolde nikel ve vanadyum çalışması

	Bölgeler		
	Sao Paulo	SRio de Janeiro	Espirito Santos
<b>Vanadyum(V) Mg/L</b>	1,07	0,90	9,0
<b>Nikel(Ni) mg/L</b>	33,21	15,76	7,30

Farklı havzalardan alınan ham petrol örneklerinde Ni ve V tayini. Analiz edilen beş numunedeki metal içeriğinin nikel için 7.30 ila 33.21 ve vanadyum için 0.63 ila 19.42 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen nikel ve vanadyum derişimlerini bizim sonuçlarla kıyasladığımızda Nikel ve özellikle Vanadyum derişiminin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir, ancak kurşun ve krom için ise oldukça düşük derişimlerde olduğu dikkat çekmektedir (Quadros ve ark., 2010.; Vale ve ark.,2008).



**Çizelge 4.6.** Venezuela ham petrolündeki ağır metallerin derişimeri (mg/L) (Stacy, G., 1994)

<b>AĞIR METAL</b>	<b>DERİŞİM (PPM)</b>
<b>Krom(Cr)</b>	0,43
<b>Nikel(Ni)</b>	117
<b>Kurşun(Pb)</b>	0,15
<b>Vanadyum(V)</b>	1,100

Bu çalışmada elde edilen nikel ve vanadyum derişimlerini bizim sonuçlarla kıyasladığımızda Nikel ve özellikle de Vanadyum derişiminin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir, ancak kurşun ve krom için ise oldukça düşük derişimlerde olduğu dikkat çekmektedir (Stacy, G.,1994).

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında büyük hacimli örneklerde çok küçük derişimli analitlerin tayin edilmesi önemli olduğundan optimize edilen çözelti hacminin oldukça büyük olması beklenir. Yüksek zenginleştirme faktörü de ancak büyük hacimli numunelerdeki iyonların miktar olarak geri kazanılması ile mümkündür. Bu çalışmada kolon tekniğine dayalı katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak ham petrol numunelerdeki eser miktarlardaki Pb, Cr, Ni, V için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Ham petrol çözünürleştirme işlemi yapılırken mikrodalga fırın kullanılarak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirildi. Katı faz destek malzemesi olarak; **Si-CPTS –TRI** kullanılmıştır. Zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma hacmi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser metallerin aktif karbon ve biyokütle üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler kullanılarak gösterilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli ham petrol numunelerdeki eser metallerin zenginleştirilmesi ve tayinleri için uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak, Batman Raman sahasında çıkarılan ham petrol numuneleri alınarak ölçülmüştür. Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden biri, adsorpsiyon verimini etkileyen zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltilerin pH'sıdır **Si-CPTS –TRI** 'in kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Pb, Cr, Ni, V ün analitik amaçlı geri kazanma verimlerinin (>%95) elde edildiği pH değerleri; 4,5-6,0 arası olarak belirlenmiştir, sonraki çalışmalar pH 5,0' de yapılmıştır. **Si-CPTS –TRI** ile yapılan ağırmetal zenginleştirme çalışmasında ise analitik amaçlı geri kazanma verimi pH 4,50 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ile zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki önemli durumdan biri, zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, diğeri ise kolonda tutunan elementin kolay biçimde geri alınmasıdır. Bu iki işlemten herhangi birisi yeteri kadar yapılamazsa, geri kazanma verimi istenilen seviye ye ulaşamaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları en uygun hale getirilirken diğeri

taraftan da geri alma koşulları en uygun duruma getirilmelidir. Zenginleştirme konusunda daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde geri alma çözeltisi olarak genellikle asitlerin, bazların veya bazı organik çözücülerin kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada kolonda tutunan elementleri geri kazanmak için yaygın olarak kullanılan inorganik asitler ve belli oranlarda karıştırılmış çözeltileri denenmiştir. Denenen asit ve asit çözeltilerinden yeterli verim (< %95) alındığından baz çözeltilerinin denenmesine ihtiyaç duyulmamıştır. Zenginleştirme faktörünün maksimum seviyede elde edilebilmesi için geri alma çözeltisinin hacminin küçük olması gerekir. Bazı istisnai durumlarda küçük hacimli geri alma çözeltileri kolonda tutunan elementlerin geri kazanılmasında yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda kolon yüksek asit ya da baz derişiminden etkilenmiyorsa, geri alma çözeltisinin derişimi artırılabilir. Bununla birlikte, çok küçük hacimli geri alma çözeltileri özellikle birden fazla analizin aynı geri alma çözeltisinde yapıldığı durumlarda da yeterli olmayabilir. Yukarıda zikredilen tüm kıstaslar dikkate alındığında, **Si-CPTS –TRI** kullanıldığı kolonda yapılan çalışmalarda Pb, Cr, Ni, V'ün analitik amaçlı geri kazanılabildiği geri alma çözeltisi; (4M, HCl, 4M, HNO<sub>3</sub>(1/1: (v/v)) 10 mL olarak belirlenmiş işleminde ise analitik amaçlı geri kazanma verimi için 2 M, 5mL HCl çözeltisinde tespit edilmiştir. Elue örnek çözeltilerinin asidik olması da sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Tayin aşamasında ayrıca örneğin asitliğinin ayarlanmasına gerek kalmamaktadır. Örnek çözeltisi akış hızı analit iyonlarının kolonda tutulmasında etki eden bir diğer parametredir. Akış hızı aynı zamanda analitlerin adsorban üzerindeki temas süresini ve sürüklenerek kolondan çıkışını da etkilemektedir. Uygun olmayan akış hızlarında adsorban ile analit arasında etkileşim yeterli olmayacağından sürüklenmenin lehine bir durum ortaya çıkacak ve analit iyonlarının yeterli miktarı kolonda tutunamayacak ve amaca uygun geri kazanma elde edilemeyecek.

Sistematik olarak geçerliliğini test ettiğimiz yöntem Batman Batı Raman sahasında çıkarılan ham petrol numunelerinde uygulanmıştır. Bu ham petrol örneklerdeki ağır metal (Krom, Kurşu, Nikel ve Vanadyum) derişimleri ölçülmüştür. bu metallerin seçilmesinin en büyük nedeni bu metallerin ham petrolde çokça bulunmaları ve hem çevre kirliliği açısından hemde üretim esnasında maliyeti arttırdığı için ekonomik olarak ek maliyet getirmesidir. Elde ettiğimiz sonuçları diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda şu sonuçlar ortaya çıkmıştır. Ham petrol numunelerinde, özellikle Nikel ve Vanadyum derişimleri bölgeye ve toprağın yapısına bağlı olarak çok fazla değişkenlik gösterdiği ortaya çıkmıştır. diğer metaller her ne

kadar bölgeler ve toprağın yapısına bağılı olarak değişkenlik gösterse dahi bu fark Nikel ve vanadyum ile kıyaslanmayacak kadar azdır.

Bir önemli dikkat çeken husus ise yine bölgelere göre değişkenlik gösterse dahi genellikle gravitesi yüksek ham petrol numunelerinin ağır metal derişimlerinin düşük seviyelerde olması dikkat çekmiştir.bu ise tamamen çift yönlü bir kazançtır.

## 5.2. Öneriler

Geliştirilen bu yöntem, ham petrol örneklerinin yanı sıra toprak ve bitki gibi diğer çevre ve gıda örneklerindeki Pb, Cr, Ni, V ün tayinine uygulanabilir.

Ayrıca diğer ağır metallerde de denenmelidir.

Aktif karbon ve biyokütle, kapsamında çalışılan elementler dışındaki elementler için de denenmelidir.

Aktif karbon ve biyokütle boyar madde ve diğer metallerin gideriminde kullanılabilir. Aktif karbonun yüzeyi modifiye edilebilir ve modifiye edilen adsorban olarak ilgili çalışmalar için denenebilir. **Si-CPTS –TRI** 'in ticari aktif karbon potansiyeli araştırılmalıdır.

**KAYNAKLAR**

- Abdulkareem, A.S., Kovo, A. S. (2006). Simulation of the Viscosity of Different Nigerian Crude Oil. Leonardo Journal of Sciences. 8: 7-12.
- Agilent Technologies, 7500 ICP-MS Chemstation and Instrument Training, Course Number: H8974A, Student Manual.
- Akpan, I.O.(2005). Effect of sample treatment on trace metal determination of Nigerian crude oils by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Technique. African Journal of environmental pollution and health. 4(2):1-5.
- Alfassi, Z.B., Lan, C.R., Sun, Y.C., Chao, J.H., Chung, C., Yang, Lavi, M.H., 1990. Preconcentration of Trace Elements from Natural Water for Analysis by Neutron Activation. Radiochimica Acta, 50, 225-229.
- Alfassi, Z.B., Introduction, Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., USA, 1992.
- Ali, M. F., Bukhari, A. and Saleem, M. (1983). Trace metals in crude oils from Saudi Arabia. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22: 691- 694.
- American Petroleum Institute (2011). API Specification for Materials and Testing for Petroleum Products. API Production Dept. API 14A, Eleventh edition. Dallas: 20-21. AOAC (1984) Official Methods Analytical Chemistry 10th ed: 79-81
- American Petroleum Institute (2011).; Olajire A. A. and Oderinde, R. A. (1992).
- Arisoy, K. ŞENER, A., Katı Faz Ekstraksiyonu, Ekoloji Dergisi, 12:16- 20, 1994.
- Beauchemin D. Anal. Chem. 2006, 78, 4111-4135.
- Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, 2005.
- Barwise, A. J. G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. Energy and Fuels, 4, 647-652.
- Baytak, S. Turker, A.R. Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA, Journal of Hazardous Materials, B129, 130–136, 2006.
- Berkkan, A. Tuz içeren farmasotik preparatlarda akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (FI-HG-AAS) ile kurşun tayini, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi eczacılık Fakültesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004.

- Biernat, J.F., Konieczka, P., Tarbet, B.J., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species, *Separat. Purif. Methods*, 23 (2): 77-348, 1994
- Boysan, F., Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atık Sulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
- Cante, J.E., 1982. Atomic Absorption Spectrometry Instrumentation in Analytical Chemistry, 5s.Cresser, M.S., Les, C., Ebdon, C., Meron, W., 1986. Atomic Spectrometry Update Environment Analyst Journal of Anal At Spect., 10- 17s.
- De la Guardia, M. ve Morales-Rubio, A., 2003, Sample Preparation of Trace Element Analysis”, Elsevier, Netherlands, Bölüm 35, 1115.
- Denkhaus, E., Salnikow, K., 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42, 35–56.
- Devlet Planlama Teşkilatı VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK. Raporu.
- Dogan, M., Alkan, M., Silica gels: surface chemistry, *Encyclopedian Of Surface And Colloid Science Second Edition* Taylor Francis Publishing. 5608-5620, 2006.
- D.P.C. Quadros, E.S. Chaves, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, B. Welz, H. Becker-Ross, A.J. Curtius., 2010 ., Evaluation of Brazilian and Venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Energy Fuel* , 24, 5907–5911.
- Ekpo, B.O., Ibok, U.J., 1999. Temporal Variation and Distribution of Trace Metals in Freshwater and Fish from Calabar River S.E. Nigeria. *Environmental and Health*, 21, 51-66.
- Ellrich, J., Hirner, A and Stärk, H. Distribution of trace elements in crude oils from southern Germany, *Chem. Geol.* 48 (1985) 313–323.
- Eyüpoğlu, V. 2007, Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Kromun Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 21-22.
- Fathi S.A.M., Yaftian M.R., “Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination” *Journal of Hazardous Materials* 164 133–137, 2009.
- F.E. Dickson, C.J. Kunesh, E.L. McGinnis, L. Petrakis, *Anal. Chem.* 44 (1972) 978.

- Gagram, (2002). Fuel gravity, density and weight. Source: <http://www.gammontech.com/gg19html>
- Garg, B. S., Sharma, R. K., Bhojak, N., Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*,61:94-114.
- Gerberding , J., L., 1988. Toxicological profile for nickel, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 88/19, ATSDR/U.S. Public Health Service, 397 pp.
- Gündüz, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1989.
- G. Sebor, I. Land, P. Vavrecka, V. Sychra, O. Weisser, *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 99.
- Hamad, D, D.,2018., Elemental Analysis For Crude Oil & Oilfield Area “Soil” Using Icp-Oes Technique, Yüksek Lisans Tezi ,Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/Flotasyon>, Mayıs 2009
- Iler, R.K., *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- İmamoğlu, M., Altın, Paladyum ve Bakırın Modifiye Silika Jel İle Zenginleştirme şartlarının Aranması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- İleri, A. *Çevre Biyoteknolojisi*, 2000, 501-503.
- Jal, P.K., Patel, S. ve Mishra, B.K., “Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions” *Talanta*, 62:1005- 1028, 2004.
- J.F. Branthaver, in: R.H. Filby, J.F. Branthaver (Eds.), *ACS Symposium Series*, vol. 344, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.
- Kara, D., Fisher, A., Hill, S.J., “Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *ANALYST* 131 1232-1240, 2006.
- Khorrani, A. R., Naeimi, H., Fakhari, A.R., “Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff’s base” *Talanta* 64 13–17, 2004.
- Kıdıman, F. B. 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

- Kılıç, E; Köseoğlu, F. Analitik Kimya, Ankara, s1-15, 1996.
- Kotas, J. ve Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
- Kumral, E. 2007, Speciation of Chromium in Waters Via Sol-Gel Preconcentration Prior to Atomic Spectrometric Determination, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Kurşunlu, A.N., Guler, E., Dumrul, H., Koçyiğit, Ö., Gubbuk, Ğ.H., “Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II)” *Applied Surface Science* 255 8798–8803, 2009.
- Lajunen L.H.Y. *Royal Chem Soc.* 1992, 55,72-116. 95
- Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., 2011. Nickel, pp 415-423. In: *Environmental Chemistry for a Sustainable World, Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution*,. Springer Science Business Media, New York.
- Livkebabci, A., N-benzoil-N-fenilhidroksilamin kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile Cu (II) ve Fe (III) iyonlarının FAAS ile tayini, Yüksek lisans tezi , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- Lu, P., Y., 1990. Installation restoration program toxicology guide, vol 5, 56-76. USAF, In: Harry G. (ed) *Armstrong Aerospace Medical Research Laboratory, Wright Patterson Air Force Base, Ohio 45433-6573, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 635pp.*
- Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38 (11), pp 2221–2295
- Marqués, M. J., Morales-Rubio, A., Salvador, A. and de la Guardia, M., 2001. Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 53, 1229–1239.
- M.G.R. Vale, M.M. Silva, I.C.F. Damin, P.J. Sanches, B. Welz., 2008., Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes, *Talanta* 74, 1385–1391.
- Minczewski, J., Chawastowska, J., Dybczynski, R., Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Ellis Horwood Limited Publisher, Poland, 1982.
- Mizuike, A., Hiraide, M., Separation and Preconcentration of Trace Substances III, Flotation as a Preconcentration Technique, *Pure & Appl.Chem.*, 54 (8):1555-1563 1982.
- Minoia, C., Pietra, R., Sabbioni, E., Ronchi, A., Gatti, A., Cavalleri, A. and Manzo, L. (1992). Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European



- Community. III. The control of preanalytical factors in the biomonitoring of trace elements in biological fluids. *Sci.total Environ.*, (120), 63–79.
- 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.
- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Valiente M., Tuntulani, T., “Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II)” *Talanta* 71 1075–1082, 2007.
- Nişli, G., Ertaş, F.N., Eser Analiz Yaz Okulu ,sayfa:1-13, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir, 2001.
- Odebunmi, O. And Adeniyi, S .A (2007). Infrared And Ultra Violet Spectrophotometric Analysis Of Chroma Tographic Fractions Of Crude Oils And Petroleum Products. *Bull. Chern. Soc. Ethiop.* 21(1),135-140.
- Oderinde, R. A. (1984). Studies on Nigerias Petroleum Part 1. Varietal Differences In Vanadium and Titanium Contents. *Nigerian Journal of Sciences* 18:143-145.
- Olajire A. A. and Oderinde, R. A. (1992). Trace metals in Nigerian crude oils and their heavy-end. *Distillates Bulletin of the Chemical Society of Japan.* pp
- Osuji, L.C. and Anita B.S. Geochemical Implications of some Chemical Fossil as Indicators of Petroleum Source Rocks. *Journal of Applied Science and Environmental Management* 2005; 9(1):45-49.
- Osuji, L.C. and Anita B.S. 2005 Oderinde, R. A. (1984).
- Perkin Elmer, AAnalyst 800 Atomic Absorption Spectrometer User’s Guide, Perkin Elmer Inc., Singapore, 2000.
- Prado, A. G. S., Airoidi, C., 2001. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, *Analytica Chimica Acta*, 432, 201-211.
- Ramsey, M.H. Trompson, M., Pahlavanpour, B., 1982. Water Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic-Emission Spectrometry after a Rapid Preconcentration. *Analyst*, 107, 1330-1334.
- Resmi Gazete, 1999. Sayı: 23827.
- Resmi Gazete, 2010. Sayı: 27601.
- Roque-Malherbe, R.M.A., Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, CRC Press Taylor & Francis Group, 182-186, New York

- Sales, J. A. A., Faira, P.F., Prado, A. G. S., Airoidi, C., 2004, Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, *Polyhedron*, 23, 719-725.
- Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro, Ankara, 1997.
- Scott, R.P.W., *Silica gel and bonded phases*, John Wiley & Sons, England, 1993.
- Skoog, D. A; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida, 1998
- Smith L., Motuoka, M., Willson, R., 1984. *Analytica Chimica Acta*, 17, 1715-1730.
- Soliman, E., Saleh, M., Ahmed, A., “New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff’s bases”, *Analytica Chimica Acta*, 523 133–140, 2004.
- Soylak M. Cr(VI) ve Cr(III)’ ün Katı Faz Ekstraksiyonu ile Türlemesi, TÜBİTAK-TBAG, 104T330, Kayseri, 2007.
- Taşcıoğlu, S., *Bor ve silisyum kimyasi*, Marmara Üniv. Yayın No:515, Fen Ed. Fak. Yayın No:27, İstanbul, 1992.
- Stacy, G.,1994., III. Symposium Proceedings: Gulf of Mexico and Caribbean Oil Spills in Coastal Ecosystems: Assessing Effects, Natural Recovery, and Progress in Remediation Research, In-Situ Burn as an Oil Response Technique, 191–194.
- Terada, K., *Preconcentration by Sorption, Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press Inc., USA, 1992.
- Tezcan, R., Özbay, Y., 1989. *Tohma Çayında Ağır Metal Tayinleri*. Doğa TU Kim.
- T.F. Yen, in: T.F. Yen (Ed.), *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1975.
- Townshend,A.,Trends and developments in on-line preconcentration.1.Ege Analitik Kimya Günleri Ege Univ.Fen Fak. Kimya Böl. İzmir.1998.
- Tpaobt. (n.d.). Türkiye'nin Küresel Gücü. Retrieved from <http://www.tpao.gov.tr/?mod=sektore-dair&contID=22>.
- Tpaobt. (n.d.). Türkiye'nin Küresel Gücü. Retrieved from <http://www.tpao.gov.tr/?mod=sektore-dair&contID=26>.
- Tpaobt. (n.d.). Türkiye'nin Küresel Gücü. Retrieved from <http://www.tpao.gov.tr/?mod=sektore-dair&contID=96>.
- Tpaobt. (n.d.). Türkiye'nin Küresel Gücü. Retrieved from <http://www.tpao.gov.tr/?mod=sektore-dair&contID=98>.

- Türker, A.R. Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, 2009.
- Ulusoy, E., Bager, İ., Sistemik Analitik Kimya, İstanbul Üniv. Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 2945, İstanbul, 1985.
- Uzun, A., Soylak, M., Elçi, L., Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 54 (1), 197-202, 2001.
- Wai, C.M., Preconcentration of Trace Elements by Solvent Extraction, Preconcentration Techniques for Trace Element, CRC Press Inc., USA, 1992
- Water Treatment Solutions. (n.d.). Retrieved from <https://www.lenntech.com/periodic/elements/v.htm#Atomic number>.
- Water Treatment Solutions. (n.d.). Retrieved from <https://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm#Lead>.
- Water Treatment Solutions. (n.d.). Retrieved from [https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm#Nickel\\_#ixzz6ABhbRmeT](https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm#Nickel_#ixzz6ABhbRmeT).
- Water Treatment Solutions. (n.d.). Retrieved from <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm#ixzz6ABhQAIJ7>.
- Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Goreti, M.; Vale, R. J. *Braz. Chem. Soc.* 2003. 14, 220-229.
- Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U., *Atomic Spectroscopy* 2007, 62, 873–883.
- W.T. Reid, *External Corrosion and Deposits—Boilers and Gas Turbines*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, 471, 29741-0, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- Yalçinkaya, Ö. Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeler Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-55s, 2010.
- Yıldız, A. Genç Ö. Bektaş S. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, ikinci Baskı, 1997.
- Yıldız, A; Genç, Ö. *Enstrümental Analiz*, Ankara, s1-3, 1993.

Zolotov, Yu. A., Kuzmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland, 1990.

Çetin, V. Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik Asit gelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Muhammed Acar  
**Uyruğu** : TC  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Batman 03.11.1986  
**Telefon** : 05462927120  
**Faks** :  
**e-mail** : Muhammedacar86@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Batman Lisesi, Merkez, Batman	2004
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2009
Yüksek Lisans	: Batman Üniversitesi, Merkez, Batman	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009	Tekno Baran A.Ş.	Kimyager
2010-2016	Demyol A.Ş.	Kimyager
2017-	MV İnşaat A.Ş.	Kimyager

### YABANCI DİLLER

İngilizce: Orta Derece