

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

**İNORGANİK ARSENİK DERİŞTİRİLMESİ VE  
TAYİNİ**

**Ayşen (ÖZDAĞ) HÖL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**DENİZLİ – 2005**

# İNORGANİK ARSENİK DERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Taraından Kabul Edilen  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

Ayşen (ÖZDAĞ) HÖL

**Tez Savunma Sınavı Tarihi: 04.08.2005**

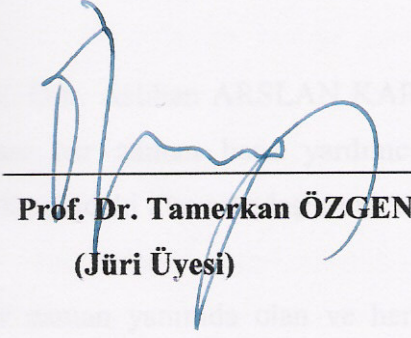
**DENİZLİ-2005**

## TEZ SINAV SONUÇ FORMU

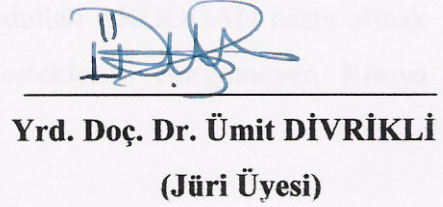
Bu tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



**Prof. Dr. Latif ELÇİ**  
(Yönetici)

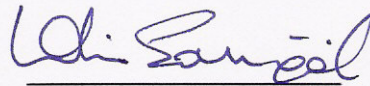


**Prof. Dr. Tamerkan ÖZGEN**  
(Jüri Üyesi)



**Yrd. Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ**  
(Jüri Üyesi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
10.8.2025..tarih ve 16/22..sayılı kararıyla onaylanmıştır.



**Prof. Dr. Mehmet Ali Sarıgöl**

**Müdür**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

## TEŐEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca beni yönlendiren, benden ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve ğrencisi olmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye en içten teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Yrd. Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye teŐekkür ederim.

ArŐ. Gör. Aslıhan ARSLAN KARTAL ve Uzman Abdullah AKDOğAN baŐta olmak üzere her zaman bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaŐlarıma teŐekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen eŐim Devrim HL'e ve aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

**Ayşen (ZDAğ) HL**

## ÖZET

Bu çalışmada katı faz ekstraksiyonu ile inorganik arsenik türlemesi için adsorpsiyon ve iyon değiştirici reçinelerle dolgulu kolon tekniğinin kullanılabilirliği incelendi. Arsenik için tayin basamağında grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Matriks düzenleyici olarak Ni, Pd ve Ir'un etkileri de araştırıldı.

Çalışmada, Arsenik(III) ve Arsenik(V) iyonlarının Chromosorb 105 dolgulu kolon ile yaklaşık % 50 geri kazanıldığı bulundu. Diğer taraftan Amberlite XAD-4 reçinesi ile dolgulu kolonda da benzer sonuçlar elde edildi. Anyon değiştirici reçine olarak kullanılan Dowex 1x16 reçinesiyle dolgulu kolon ile Arsenik(III) ve Arsenik(V) kantitatif olarak ( $\geq$  % 95) geri kazanılabilmektedir.

Çalışma şartları 500 mg reçine ve pH 3 olarak belirlendi. HNO<sub>3</sub>'li ortamdan kolonda alıkonan arsenik 0,1 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Kantitatif geri kazanma için örnek çözeltisinin pH'ı, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi optimum şartlar incelendi. Yöntem, musluk suyu ve içme suyu örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart ekleme yöntemi ile kontrol edildi.

**Ayşen (ÖZDAĞ) HÖL**

## ABSTRACT

The efficiency of column which is filled with adsorption and ion exchange resins by solid phase extraction for inorganic arsenic speciation was investigated. In the determination step for arsenic graphite furnace atomic absorption spectrometer was used. The effects of Ni, Pd and Ir were investigated as matrix modifier.

In this study, it was found that Arsenic(III) and Arsenic(V) ions can be recovered nearly % 50 with Chromosorb 105 filled column. On the other hand, approximately the same results were obtained with the column filled with Amberlite XAD-4 resin. On the other hand with the column filled with Dowex-1x16 resin which is used as an anion exchange resin, Arsenic(III) and Arsenic(V) can be recovered quantitatively ( $\geq$  % 95).

Determination conditions were identified as 500 mg resin and pH 3. Arsenic, which was retained in the column in HNO<sub>3</sub> medium, was elued with 0,1 M HCl solution. For quantitative recoveries the optimum conditions such as pH of the sample solution, type of eluent, volume of eluent, volume of sample and effect of diverse ions were investigated. The method was applied to tap water and drinking water samples. The accuracy of the method was controlled with the standart addition method.

**Ayşen (ÖZDAĞ) HÖL**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	VII
Şekiller Dizini.....	XI
Çizelgeler Dizini.....	XII

## Birinci Bölüm

### GİRİŞ

1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1

## İkinci Bölüm

### ARSENİK

2. ARSENİK.....	3
2.1 Genel Bilgiler.....	3
2.2 Bazı Önemli Organik ve İnorganik Arsenik Bileşikleri.....	5
2.3 As(III) ve As(V) İyonlarının Tayininde Kullanılan Analitik Metotlar.....	7
2.3.1 Spektrometrik Metotlar.....	7
2.3.1.1 Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS).....	7
2.3.1.2 Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GFAAS).....	8
2.3.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma(ICP) Teknikleri.....	9
2.3.3 Nötron Aktivasyon Analizi (NAA).....	9
2.4 Arsenik Tayini Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	10

## Üçüncü Bölüm

# ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	16
3.1 Giriş.....	16
3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.....	16
3.2.1 Işın Kaynakları.....	18
3.2.2 Atomlaştırıcılar.....	20
3.2.2.1 Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar.....	21
3.2.3 Monokromatörler.....	25
3.2.4 Dedektörler.....	26
3.3 Girişimler.....	26
3.3.1 Fiziksel Girişimler.....	26
3.3.2 Kimyasal Girişimler.....	27
3.3.3 İyonlaşma Girişimleri.....	29
3.3.4 Spektral Girişimler.....	30
3.4 Zemin Düzeltme.....	30
3.4.1 Çift Hat Yöntemi.....	31
3.4.2 Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....	31
3.4.3 Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme.....	31
3.4.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri.....	32

## Dördüncü Bölüm

# ESER ELEMENT DERİŞTİRİLMESİ

4. ESER ELEMENT DERİŞTİRİLMESİ.....	34
4.1 Eser Element ve Deriştirme.....	34
4.2 Katı Faz Özütleme Yöntemi.....	36
4.2.1 Çalkalama Tekniği.....	38
4.2.2 Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	38
4.2.3 Kolon Tekniği.....	38
4.3 İyon Değiştirme Yöntemi.....	39
4.4 İyon Değiştirici Katı Faz Özütleme Uygulamaları.....	40



## Beşinci Bölüm

# DENEL BÖLÜM

5. DENEL BÖLÜM.....	45
5.1 Ölçüm Sistemleri.....	45
5.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	45
5.1.2 pHmetre.....	47
5.1.3 Analitik Terazî.....	47
5.2 Materyaller.....	47
5.2.1 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	47
5.3 Yöntem Geliştirme.....	48
5.3.1 GFAAS ile Arsenik Tayini.....	48
5.3.2 Katı Faz Özütleme ile Arsenik Deriştirilmesi.....	52
5.3.2.1 Deriştirme Kolonu ve Hazırlanması.....	52
5.3.2.2 Arsenik Deriştirme İşlemi.....	55
5.4 Deneysel Bulgular.....	55
5.4.1 GFAAS ile Arsenik Tayinindeki Bulgular.....	55
5.4.1.1 Arseniğin Önişlem ve Atomlaşma Sıcaklık Eğrileri.....	55
5.4.1.2 Arsenik Absorbansına Matriks Düzenleyici Etkisi.....	58
5.4.2 Deriştirme Yöntemi Sonuçları.....	61
5.4.2.1 Chromosorb 105 Dolgulu Kolon ile As(III)'ün Deriştirilmesi.....	61
5.4.2.2 Amberlite XAD-4 Dolgulu Kolon ile As(III)'ün Deriştirilmesi.....	63
5.4.2.3 Dowex-1x16 Kolonu ile As(III) ve As(V)'in Deriştirilmesi.....	64
5.4.3 Yabancı İyon Etkisi.....	70
5.5 Analitik Uygulama.....	71
5.6 Analitik Değerlendirme.....	77

## Altıncı Bölüm

# SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	78
6.1 GF-AAS ile Arsenik Tayini İçin Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi.....	78

6.2 Arsenik(III) ve Arsenik(V) İyonlarının Deriştirilmesi.....	80
6.2.1 Adsorpsiyon Reçineleri ile Dolgulu Kolonda Deriştirme.....	80
6.2.2 Dowex-1x16 Kolonu ile As(III) ve As(V)'in Deriştirilmesi.....	81
6.3 Uygulama Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1: Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri.....	17
Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı.....	18
Şekil 3.3: Elektrotsuz boşalım lambası.....	19
Şekil 3.4: Massmann fırını.....	22
Şekil 3.5: Grafit tüplü fırının basit şeması.....	24
Şekil 4.1: İyon değiştirici reçinelerden (a) kation değişimi (b) anyon değişimi.....	41
Şekil 5.1: GFAAS’de oyuk katot lamba ile alınan arsenik spektrumu.....	46
Şekil 5.2: GFAAS’de elektrotsuz boşalım lambası ile alınan arsenik spektrumu.....	46
Şekil 5.3: Amonyum pirolidinditiyokarbamatın yapısı.....	48
Şekil 5.4: Arsenik(III)’ün 0,1 M HNO <sub>3</sub> ’li ortamda kalibrasyon doğrusu .....	50
Şekil 5.5: Arsenik(V)’in 0,1 M HNO <sub>3</sub> ’li ortamda kalibrasyon doğrusu.....	50
Şekil 5.6: Arsenik(III)’ün 0,1 M HCl’li ortamda kalibrasyon doğrusu.....	51
Şekil 5.7: Arsenik(V)’in 0,1 M HCl’li ortamda kalibrasyon doğrusu.....	51
Şekil 5.8: Deriştirme kolonu.....	52
Şekil 5.9: Polistirendivinilbenzen kopolimeri.....	53
Şekil 5.10: Dowex-1x16 reçinesinin IR spektrumu.....	54
Şekil 5.11: 0,25 M HNO <sub>3</sub> ’li ortamda arseniğin 2300°C atomlaşma sıcaklığında önişlem sıcaklık eğrisi.....	56
Şekil 5.12: 0,25 M HNO <sub>3</sub> ’li ortamda arseniğin 1200°C önişlem sıcaklığında atomlaşma sıcaklık eğrisi.....	56
Şekil 5.13: 0,1 M HCl’li ortamda arseniğin 2300°C atomlaşma sıcaklığında önişlem sıcaklık eğrisi.....	57
Şekil 5.14: 0,1 M HCl’li ortamda arseniğin 1200°C önişlem sıcaklığında atomlaşma sıcaklık eğrisi.....	57

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1: Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri.....	6
Çizelge 4.1: Yaygın kullanılan iyon değiştirici reçineler.....	42
Çizelge 4.2: Dowex reçinesi ile yapılan inorganik ve organik ayırmalar.....	43
Çizelge 5.1: GFAAS ile As tayininde kullanılan çalışma koşulları.....	45
Çizelge 5.2: 0,1 mol/L HNO <sub>3</sub> 'lü ortamda As(III) ve As(V) için kalibrasyon verileri.....	49
Çizelge 5.3: 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) ve As(V) için kalibrasyon verileri.....	51
Çizelge 5.4.a,b: 0,1 mol/L HNO <sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine nitrat tuzu olarak Nikel Etkisi.....	58
Çizelge 5.5: 0,1 mol/L HNO <sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine palladyum etkisi.....	59
Çizelge 5.6: 2 mol/L HNO <sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine iridyum etkisi.....	60
Çizelge 5.7: 2 mol/L HCl ortamındaki As(III) tayinine iridyum etkisi.....	61
Çizelge 5.8: As(III)-APDC kompleksinin Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi.....	61
Çizelge 5.9: Chromosorb 105 dolgulu kolonda As(III) ve As(V)'in alıkonma verimi üzerinde HCl derişiminin etkisi.....	62
Çizelge 5.10: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına pH etkisi.....	62
Çizelge 5.11: As(III)-APDC kompleksinin Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına APDC miktarının etkisi.....	63
Çizelge 5.12: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi.....	63
Çizelge 5.13: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi.....	64
Çizelge 5.14: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi.....	64

Çizelge 5.15: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün alıkonmasına NaOH derişiminin etkisi.....	65
Çizelge 5.16: Dowex-1x16 dolgulu kolonda $1.10^{-3}$ mol/L NaOH çözeltilisinden As(III)'ün geri kazanımına 2 mol/L HCl hacminin etkisi.....	65
Çizelge 5.17: Dowex-1x16 dolgulu kolonda alıkonan As(III)'ün geri kazanımına HCl derişiminin etkisi.....	66
Çizelge 5.18: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün alıkonmasına tampon etkisi.....	66
Çizelge 5.19: Dowex-1x16 dolgulu kolonda, HNO <sub>3</sub> ve NaOH kullanımıyla hazırlanan çözeltilerden As(III) ve As(V)'in geri kazanımı.....	67
Çizelge 5.20: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III) ve As(V)'in HCl ve HNO <sub>3</sub> çözeltilerinden geri kazanımı .....	67
Çizelge 5.21: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün geri kazanımına elüent türünün etkisi.....	68
Çizelge 5.22: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün geri kazanımına 0,1 mol/L HCl hacminin etkisi.....	68
Çizelge 5.23: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün Geri Kazanımında numune hacim etkisi.....	69
Çizelge 5.24: Dowex-1x16 dolgulu kolonda toplam As(III) ve As(V)'in geri kazanımı .....	69
Çizelge 5.25: As(III)'ün geri kazanımına yabancı iyon etkisi.....	71
Çizelge 5.26: PAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'ne ait musluk suyu analiz sonuçları.....	72
Çizelge 5.27: Musluk suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri.....	73
Çizelge 5.28: A Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri.....	73
Çizelge 5.29: A Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları.....	74
Çizelge 5.30: B Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri.....	74
Çizelge 5.31: B Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları.....	75
Çizelge 5.32: C Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri.....	75

Çizelge 5.33: D Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri.....	75
Çizelge 5.34: C Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları.....	76
Çizelge 5.35: D Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları.....	76

# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

### 1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Arsenik, yiyeceklerde, suda, çevrede, +3 ve +5 oksidasyon basamağında bulunur. Jeolojik olarak yaklaşık 245 farklı mineralin bileşiminde yer almaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Sayısız arsenik bileşiklerinin geniş kullanımının sonucu olarak, tatlı sularda ve deniz sularında, sedimentlerde, toprakta, bitkilerde, deniz organizmalarında fazla miktarda bulunmaktadır.

Yer altı suyunda arsenik derişimi 20 mg/L'yi aşabilir. İçilebilecek bir suda toplam arsenik derişimi 8-50 µg/L aralığındadır. Farklı arsenik türlerinin, farklı toksikolojik özelliklerinin bilinmesine rağmen, yapılan tayin çalışmaları toplam arsenikle ilişkilidir (Burguera, 1997).

Deniz suyundaki arsenik derişimi 2 µg/L civarındadır. Normal toprakta arsenik derişimi, genellikle 1-40 µg/g'dır. Nehirlerde ve toprakta arsenik, As(III) ve As(V) olarak bulunur. Her iki inorganik tür kimyasal ve/veya mikrobiyolojik olarak yükseltgenbilir veya indirgenbilir(Burguera, 1997). İnorganik arsenik türleri, organik arsenik türlerinden daha toksiktir. Doğal sulardaki arseniğin toksisitesi yalnızca onun kimyasal formuna değil, doğal olarak derişimine de bağlıdır. Jeolojik alanlar yüksek derişimde arsenik türleri içerebilir. İçme sularında da bölgelere bağlı olarak arsenik bulunmaktadır. İçme sularının litresinde birkaç yüz mikrogram As bulunması deri, mesane ve akciğer kanserine yol açabilmektedir. Daha düşük derişimdeki arseniğin etkileri tam olarak bilinmemektedir. Dünya sağlık örgütü(WHO) içme sularında As için sınır düzeyini 10µg/L olarak belirlemiştir(Neff, 1997). EPA'da aynı sınırı kabul etmiştir(EPA, 2001). Kaplıca sularında maksimum izin verilen sınır 50µg/L'dir (Elteren ve diğ., 2002). Deri ile doğrudan temas kızarıklıklara ve şişmelere yol açabilmektedir.

Kimyasal türleme çalışmaları analitik kimyanın yaygın bir araştırma alanıdır. Analitik kimyada türleme terimi, belirli örneklerde farklı oksidasyon basamağında bulunan elementin ya da biyolojik aktivitelerde bileşiklere bağlı olan elementin tayini anlamına gelmektedir. Toksik etkileri araştırıldığında küçük moleküllerin (organo metalik bileşikler) türlemesi, biyolojik fonksiyonları araştırıldığında ise büyük moleküllerin tayini önem kazanmaktadır. Toplam element derişiminin tayini, klinik ve çevresel açıdan önemlidir. Elementin toplam derişimini bilmek faydalı olmasına rağmen, gerçekte, pek çok analitik çalışmada elementlerin ayrı ayrı tayininin önemli olduğu görülmüştür (Burguera, 1997). Arsenik türlemesi çalışmaları, arseniğin aşağıda belirtilen farklı özelliklerinden dolayı önemlidir (Burguera; 1997):

1. Belirli şartlar altında birbirlerine dönüşebilen farklı oksidasyon basamağına sahiptir.
2. Küçük molekülü organo metalik yapılar oluşturur. Detoksifikasyon yoluyla, inorganik arsenik, monometil arsonik asit ve dimetil arsinik asite dönüşür.
3. Vücutta değişmeden kalan diğer organik bileşiklere bağlı olarak bulunur. Arseno betain(AsB), arsenosolin(AsC), arseno bileşikleri(AsS), arseno yağları(AsL) gibi.
4. Hemoglobine bağlı arsenat gibi makro molekülü biomoleküller oluşturur.

As(III) ve As(V) su örneklerinde, toprakta ve sedimentlerde çok sıklıkla tayin edilen türlerdir. Yukarıda verilen bilgilere göre su örneklerinde arsenik tayini ve türlemesinin çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. İnorganik arsenik olarak değerlendirilen As(III) ve As(V) arasında As(III) diğerinden 60 kat daha zehirlidir. Su örneklerinde toksisite yönünden önemli olan monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsinik asit (DMMA) pratikçe doğal sularda hemen hemen hiç yoktur. Bu yüzden sularda inorganik arsenik analizi ve türlemesi yeterlidir.

Bu çalışmanın temel amacı çeşitli su veya çevresel örneklerdeki toplam inorganik arsenik için duyarlı, hızlı, pahalı olmayan ve AAS ile kombine edilebilen bir yöntem geliştirmektir. Bu doğrultuda arsenik için bir deriştirme yöntemi amaçlanmıştır. Bunun için katı faz ekstraksiyonu esas alınmıştır. Amaçlanan katı faz ekstraksiyonunda katı faz olarak adsorpsiyona ve iyon değişimine dayanan reçineler denenmiştir. Deriştirme basamağından sonra arsenik tayini için grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.



## İKİNCİ BÖLÜM ARSENİK

### 2.1 Genel Bilgiler

Arsenik, periyodik sistemin VA grubunun bir üyesi olup, atom numarası 33'tür. Tabiatta yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur (Encyclopedia of Science and Technology,1982). Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri İ.Ö. 4.y.y. dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenik bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir.

Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu  $1,97 \text{ g/cm}^3$  olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik  $\text{CS}_2$ 'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir (Akdeniz, 2002). Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalse arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır.

Arseniğin akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Arsenik, elementel, gaz (arsin,  $\text{AsH}_3$ ), organik ve inorganik formlarda bulunur. En toksik formu gaz formudur. Doğada en çok bulunan formu inorganik arseniklerden arsenik trioksittir( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). İnsanlar günlük 300  $\mu\text{g}$  alabilirler.

Arsenik çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle +5 değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunmaktadır ve toprakta 0,1-40 ppm aralığında rastlamak mümkündür. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Denizlerde ve doğal su kaynaklarında değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranının da arttığı bilinmektedir.

Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Deniz bitkilerindeki arsenik derişimi daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırı olan 2.6 ppm üstünde olabilir.

Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılmaktadır. Ayrıca tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanır. As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır.

Paris yeşili olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır. Kurşun arsenat  $[Pb_3(AsO_4)_2]$  ve kalsiyum arsenat  $[Ca_3(AsO_4)_2]$  da özellikle tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır. Çinko ve krom arsenatlar ahşapların korunmasında kullanılmaktadır.

Arsenik bileşikleri özellikle cilde, göze, solunum yollarına irritan etki gösterdiğinden savaş gazı olarak kullanılmıştır. Penisilinin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlarda da kullanılmıştır. Geçmişte arsenikle zehirlenmeler intihar ve kasıtlı ölümlerde kullanılırdı. Orta çağda arsenik sözcüğü zehir sözcüğüyle eş anlamdaydı. Renksiz, kokusuz  $As_2O_3$ 'in yiyecek ve içeceklerde fark edilmemesi ve zehirlenme belirtilerinin kolera, anemi gibi hastalıklara benzerliği nedeniyle zehirlenme etkeni olarak kullanılmıştır. Ancak analitik toksikolojideki zehirlenmenin kimyasal olarak tanımlanabilmesi ve diğer ilaçların da zehirlenme etkeni olarak kullanılması ile arsenikle zehirlenmeler azalmıştır.

Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi, akut ya da kronik arsenik zehirlenmesinin tanımlanması için gereklidir. Arsenik başlıca idrarla atılır. İdrardaki toplam arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arsenik zehirlenmesinin bir göstergesidir. İnorganik arseniğin insanlardaki yarı ömrü dört gündür.

Absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü çok kısa olduğundan kan, oral arsenik zehirlenmesinde kimyasal analizler için uygun bir biyolojik materyal değildir. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. İnorganik arsenik zehirlenmesinin ölçülmesinde daha çok saç kullanılmaktadır (Yağmur ve Hancı, 2002).

İnorganik arsenik(III) bileşikleri kan sistemi üzerinde etkili olduğundan son yirmi-otuz yıldan beri çeşitli lösemi türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır.

İzabe endüstrisinde bulunabilen inorganik arsenik bileşiklerinin kanserojenik potansiyeli epidemiyolojik çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bir çalışmada maruz kalınan kümülatif arsenik miktarı ile akciğer kanseri riski arasında lineer bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Ayrıca arseniğe maruz kalma sonucu deri kanserleri de oluşabilir. Bu durum arseniğin içme suyu veya ilaç kullanımıyla on yıllık bir periyot sonunda toplam birkaç gram alınmasıyla meydana gelebilir (Akdeniz, 2002).

## 2.2 Bazı Önemli Organik ve İnorganik Arsenik Bileşikleri

İnorganik arsenik hem As(III) hem de As(V) türlerini kapsayan bir terimdir (Hung ve diğ., 2004). İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan monometil arsonik asit ve dimetil arsinik asittir.

Çizelge 2.1'de bazı önemli arsenik bileşikleri ve pKa değerleri (Simon ve diğ., 2004; Sun ve diğ., 2004) verilmiştir.

Çizelge 2.1: Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri

Analit	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenit	As (III)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	9.23
Arsenat	As(V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2.25 6.77 11.60
Monometil Arsonik Asit	MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	3.6 8.2
Dimetil Arsinik Asit	DMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.3 6.2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.18
Arsenocholine	AsC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.6
Tetrametil Arsonyum İyonu	TMA <sup>s+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-

Arsenit, arsenat, monometil arsonik asit (MMA) ve dimetil arsinik asit (DMA) sulara bulunan arsenik türleridir. Arseniğin MMA ve DMA gibi organik türleri çok az toksik etki göstermesine rağmen inorganik arsenik türleri yüksek toksisiteye sahiptir. Bunun yanı sıra arseno betain ve arseno choline gibi büyük molekül yapısına sahip arsenik türleri toksik değildir (Carrero ve Tyson, 1998).

## **2.3 As(III) ve As(V) İyonlarının Tayininde Kullanılan Analitik Metotlar**

Çevrede farklı kimyasal formlarda bulunan arseniğin tayini için pek çok analitik metot geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Çünkü canlı organizmalar özellikle yiyeceklerden ve sulardan toksik arsenik alırlar. Arseniğin toksikliği ve biyolojik davranışları yükseltgenme basamağına bağlıdır. Arseniğin canlılar için toksisitesi çok toksit arsenitten, orta toksisitedeki metillenmiş arsenik bileşiklerine ve yararlı arsenik betaine kadar farklılıklar gösterir (Neff, 1997).

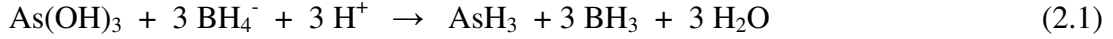
Doğal sulardaki arseniğin toksisitesi yalnızca onun kimyasal formuna değil, doğal olarak onun derişimine de bağlıdır. Jeolojik alanlar yüksek derişimde arsenik türleri içerebilir. İçme sularında da bölgelere bağlı olarak arsenik bulunmaktadır. İçme sularının litresinde birkaç yüz mikrogram arseniğin bulunması deri, mesane ve akciğer kanserine yol açabilmektedir. Daha düşük derişimdeki arseniğin etkileri tam olarak bilinmemektedir. Dünya sağlık örgütü(WHO) içme sularında arsenik için sınır düzeyini 10 µg/L olarak belirlemiştir. EPA'da aynı sınırı kabul etmiştir (EPA, 2001). Kaplıca sularında maksimum izin verilen sınır 50 µg/L olarak verilmektedir (Elteren ve diğ., 2002).

Arsenik tayininde yaygın olarak kullanılan spektrometrik yöntemlere aşağıda kısaca değinilmiştir.

### **2.3.1 Spektrometrik Teknikler**

#### **2.3.1.1 Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS)**

Hidrür oluşturma belki de inorganik arsenik tayini için en yaygın kullanılan yöntemdir ve Holak bu metodu ilk kez 1969'da ifade etmiştir ve bu yöntem başlangıçta AAS için bir metot türü olarak geliştirilmiş ve arsin üretimi için sodyum veya potasyum tetra hidroborat kullanılmıştır. Hidrür oluşturma reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir Hung ve diğ., 2004).



As(III)'ün tetra hidroborat ile As(V)'den daha yüksek pH'da reaksiyona girmesine bağlı olarak hidrür oluşturma yöntemi As(III) ve As(V)'in seçimli tayininde kullanılabilir. On-line hidrür oluşturma yöntemi genellikle tayinin duyarlılığını artırır ve örnek matriksindeki olası interferensleri azaltır (Hung ve diğ., 2004).

### 2.3.1.2 Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GFAAS)

Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi hidrür oluşturmaz yapılabilen spektrometrik metotlardan birisidir. Teknik, yüksek sıcaklıklara ısıtılabilen, küçük grafit tüp içerisinde tutulan örneklerden oluşan serbest atomların absorpsiyonuna dayanır. Fakat, GFAAS'ye dayanan, As tayini için belirtilen metotların çoğu duyarlılığın artması için ön deriştirme gerektirir.

Hata ve arkadaşları elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) kullanılmasıyla yapılan tayinden önce suda, arseniği de içeren eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu için çözülebilir membran filtre tekniğini uygulamıştır. Bu teknikte, analit membran filtre üzerinde bulunan hidrofobik türlerle tepkimeye sokulur. Daha sonra membran filtreyle elde edilen materyal sülfürik asit ya da organik çözücüde çözülür. Önderiştirmeden sonra ETAAS ile analiz edilir. Bu basit ve hızlı metot FI(flow injection)-HG-AAS tayin sınırına benzer tayin sınırı sağlar ve nehir suyu örnek analizlerinde başarıyla uygulanır (Hata ve diğ., 1989).

Diğer bir yaklaşım da nikel(II) içeren nitrik asitli ortamda As(III)-amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksinin dağılımı, ekstraksiyonu ve oluşan süspansiyonun grafit fırına enjekte edilmesidir. Cu(II), Pb(II) ve Sn(II)'nin muhtemel interferensleri, As(III)'ün ekstrakte edilmediği, daha yüksek pH'larda amonyum pirolidin ditiyokarbamat komplekslerinin ekstraksiyonuyla ortadan kaldırılabilir. Grafit atomlaştırıcıda uygulanan program esnasındaki arsenik kayıpları; nikel ve paladyum tuzları ile matriks modifikasyonu ile engellenir (Nukatsuka ve diğ., 2000).

### 2.3.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma(ICP) Teknikleri

ICP metodu ilk olarak 1960'lı yılların başlarında ele alındı (Dickinson, Applications of The Induction Coupled Plasma to Analytical Spectroscopy, page 118). Katyon ve elektron içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak da tanımlanan plazma kullanılır ki, bu teknikte örnek asitlendirilir ve plazma içerisine püskürtülür. Plazmanın yüksek sıcaklığı, arseniğin bütün türlerini atomize ve iyonize eder. ICP emisyon tekniklerinde uyarma kaynağı olarak kullanılır ve ICP-AES olarak oldukça pratiktir. ICP, kütle spektrometresi ile bağlantılı olarak kullanılır ve duyarlılığı ICP-AES'e göre daha yüksektir. Ancak interferens problemleri daha fazladır.

ICP-AES multi-element örneklerinin daha kesin ve karşılaştırmalı analizlerinde kullanılır. Bunun aksine, ICP-MS tekniği arsenik tespiti için oldukça yaygın uygulanan analitik yöntemlerden biridir. Sudaki arseniğin tespitinde ICP-MS tekniği kullanılarak 1993'ten beri çok sayıda çalışma yapılmıştır. ICP-MS, ICP-AES'ye göre izotop analiz kapasitesi ve daha düşük tayin limiti nedeniyle daha avantajlıdır. ICP-MS'in muhtemel dezavantajı ise plazmada arsenik ( $^{75}\text{As}$ ) ile aynı kütleye sahip argon klorür ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ )'e bağlı olarak yüksek oranda klorürün ayrışmasıdır (Hung ve diğ., 2004). Bunun üstesinden gelmek için örnek girişi, küçük örneklerde daha avantajlı, yüksek duyarlılığa sahip ve düşük tayin limitleri olan elektrotermal buharlaştırma (ETV) yöntemi ile yapılabilir. Son zamanlarda kimyasal düzenleyici(modifier)ler geleneksel GFAAS'de oldukları kadar ETV-ICP-MS'de de önemlidirler (Hughes ve diğ., 1996).

As türlerinin tayininde ICP-MS yöntemi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile kombine edilerek de kullanılmıştır.

### 2.3.3 Nötron Aktivasyon Analizi (NAA)

Nötron aktivasyon analizi, yeni prosedürler için sık sık referans olarak kullanılan ve en duyarlı analitik tekniklerden birisidir. Fakat deniz suyundaki spektral interferenslere neden olan, oldukça yüksek tuz içeriği nedeniyle bu yöntem suda arsenik tayini için yaygın bir uygulama alanı bulamamıştır (Rottschafer ve diğ., 1972). Bu problem taşıyıcı

ve indirgeyici reaktif olarak  $Pb(NO_3)_2$  ve  $TiCl_3$  kullanımıyla giderilebilir (Sun ve Yang, 1999).

## 2.4 Arsenik Tayini Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Kimyasal türleme çalışmaları analitik kimyanın yaygın bir araştırma alanı olup çevresel bir örnekteki bir elementin biyolojik yararlılığı ve toksisitesinin anlaşılabilmesi için türleme (spesiasyon) çalışmaları önemlidir. Geleneksel olarak elementin çevresel etkisini ve sağlık riskini değerlendirmek için toplam element derişimi kullanılmaktadır. Ancak daha detaylı yorumların yapılabilmesi için ve bir elementin farklı kimyasal formları farklı toksiteye sahip olduğu için türleme çalışmaları yapılmalıdır.

Toplam arsenik için yapılan çalışmalar düşük derişimleri nedeniyle türleme yapıldığında her bir türün derişimi bu tekniklerin altına inebilmektedir. Bu durumda türlemede ayırmanın yanı sıra bir deriştirme yöntemi de gerekli olur. Ön deriştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme (SPE) yönteminin AAS ile kombine olarak kullanımı hızla önem kazanmaktadır.

Aşağıda çeşitli numunelerdeki As tayinleri ve As ile ilgili bazı türleme çalışmaları özetlenmiştir.

Driheaus ve Jekel, HG-AAS'de online ön indirgeme ile As(III) ve toplam inorganik As tayini yapmışlardır. Örnek sürekli biçimde derişik HCl ve ön indirgeyici reaktif olan KI-askorbik asit ile karıştırılmış ve peristaltik pompa vasıtasıyla sürekli akış sisteminde HG-AAS ile tayin gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Fe, Cu ve Ni'in interferensleri ve ön indirgeme prosesinde reaksiyon zamanı ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır (1992).

Chen ve arkadaşları, hidrür oluşturma ile As tayininde L-sistein ile interferenslerin azaltılması, sinyalin arttırılması ve As(V)'in As(III)'e ön indirgemesini araştırmışlardır (1992).



Yalei ve arkadaşları, Zirkonyum hidroksit ile birlikte çöktürme ve ön atomlaştırmalı AAS ile çevresel örneklerde As(III) ve As(V)'i tayin etmişlerdir. Yapılan çalışmada 1400°C'nin üzerindeki sıcaklıkta Zr kaplı grafit tüpte As(V) kantitatif olarak kalırken As(III) kantitatif olarak uzaklaştığı görülmüştür. Çevresel örneklerde geri kazanım değerleri tatmin edici olarak bulunmuştur (1993).

Soto ve arkadaşları, La Coruña nehrinden aldıkları sedimentlerde inorganik ve organik As türlemesi yapmışlardır. Bunun için As türleri (As(III), As(V), MMA ve DMA) iyon değiştirme kromatografisi ile ayrılmış ve HG-AAS ile tayin edilmiştir. İyon değiştirici reçine olarak As(III)'ün diğer türlerden ayrılmasında Dowex 1x8, As(V) ve MMA ayrılmasında H<sup>+</sup> formunda Dowex 50x8 kullanılmıştır (1996).

Pozebon ve arkadaşları, kompleksleştirme ve C-18 bağlı silika kolonda tutunma sonrasında elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi ile As(III) ve As(V)'i tayin etmişlerdir. Kompleksleştirme için ligand olarak dietil ditiyo fosfat (DDTP) kullanılmış ve örnek enjeksiyonu esnasında As(V) ve diğer iyonların kompleksleri tutunmazken As<sup>3+</sup>-DDTP kompleksi kolonda kalmıştır. KI ve askorbik asit kullanarak yapılan indirgeme işleminden sonra toplam As, elektrotermal AAS ile tayin edilmiş ve As(V) derişimi aradaki farktan hesaplanmıştır (1998).

Hsieh ve arkadaşları, kompleksleştirici olarak 2,3-dimerkaptopropan-1-sülfonat kullanarak GFAAS ile havadaki As(III) buharı ve içme sularındaki As(III) ve As(V)'in eser miktarlarını saptamaya çalışmışlardır. İçme suyundaki As(III) amonyum asetat tamponu içerisinde 2,3-dimerkaptopropan-1-sülfonat ile tepkimeye sokulmuş ve As(III)-DMPS kompleksi haline getirilmiştir. As(V) alıkonmazken, kompleks seçici olarak Sep-Pak C<sub>18</sub> kartuşta tutulmuştur. Matriks modifier olarak kullanılan Ni ilave edilen 20 µL'lik örnek grafit fırına verilmiştir. İçme suyundaki As(V) L-sistein ile As(III)'e indirgenmiştir ve As(V) derişimi As(III) ve As(V)'in sonuçtaki toplam konsantrasyonundan As(III)'ün çıkarılmasıyla bulunmuştur. As(III) ve As(V) için metot tayin sınırları sırasıyla 0,11 µg/L ve 0,15µg/L olarak bulunmuştur (1999).

Chatterjee, mikrodalga destekli ekstraksiyon tekniğini kullanarak HPLC-ICP-MS ile midye dokularında toplam katyonik ve toplam anyonik arsenik türlerini tayin etmiştir. Çalışmada anyon değiştirici kolon olarak PRP-X100 ve katyon değiştirici olarak LC-SCX kullanılmıştır (2000).

Shraim ve arkadaşları, çevresel su örneklerinde arsenit, arsenat, MMA ve DMA'nın spesiyasyonu için HG-AAS tekniğini uygulamış reaksiyon ortamı olarak perklorik asiti kullanmışlardır. Ayrıca L-sistein ve indirgeyici olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır. L-sistein kullanımıyla düşük asit derişimlerinde absorpsiyon sinyallerinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Toplam As ve toplam inorganik As derişimlerinin hesaplanması için çevresel su örneklerinde bu dört As türlerinin spesiyasyonunda tayin sınırları ve geri kazanım değerleri bütün analizler için 0,5-1,7 ppb ve %90-112 aralığındadır (2000).

Muñoz ve arkadaşları, Şili'nin II.Bölgesinden alınan doğal su örneklerinde mikrodalga destekli damıtma ve HG-AAS tekniklerini kullanarak inorganik As derişimlerini tayin etmişlerdir. Mikrodalga destekli damıtma ve HG-AAS ile elde edilen As derişimleri, HG-AAS'ya bağlı anyon değiştirici kromatografi yöntemi ile elde edilen  $\text{As(III)+As(V)}$  derişimleri ile karşılaştırılmış ve önemli ölçüde farklılık olmadığı görülmüştür. Tayin sınırı 5  $\mu\text{g/L}$ , geri kazanma değerleri  $\text{As(III)}$  için  $\%93\pm3$  ve  $\text{As(V)}$  için  $\%95\pm9$  olarak hesaplanmıştır (2000).

Imai ve arkadaşları, W kaplı pirolitik grafit fırın ile kar, nehir ve musluk suyu gibi çeşitli sularda arsenik miktarını direkt olarak tayin etmeye çalışmışlardır. Modifier olarak kullanılan Pd'u içeren 100  $\mu\text{L}$ 'lik örnek enjekte edilmiş ve 800°C kül etme sıcaklığında maksimum absorbans için tayin sınırı ve karakteristik kütle 45 ng/L ve 13 pg olarak hesaplanmıştır (2000).

Latva ve arkadaşları, sulu çözeltilerde As türlerinin ayrılması için SPE'de katı faz olarak farklı metallere yüklenmiş odun kömürü ( $\text{MC}^*$ ) kullanarak  $\text{As(V)}$ ,  $\text{As(III)}$ , DMMA ve fenil arsinik asit (PAS) nin nanogram miktarlarının bağımsız tayini ve ayrımını yapmışlardır. Metal yüklü odun kömürü üzerine adsorplanan As türlerinin GFAAS'de ölçümlerinin yapılabilmesi için PAS %7  $\text{NH}_4\text{OH}$  ile, diğer As türleri %12,8

HNO<sub>3</sub> ile MC<sup>\*</sup>'dan uzaklaştırılmıştır. Kimyasal matriks modifier olarak nikel kullanılan bu çalışmada çeşitli arsenik türleri için tayin sınırları 0,04-0,13 µg/L aralığında bulunmuştur (2000).

Sakamoto ve arkadaşları, çevresel örneklerde ön muamele reaktifi olarak asit karışımının kullanılarak hidrür oluşturmali akışa enjeksiyon-AAS tekniği ile toplam arseniğin eser miktarını saptamaya çalışmışlardır. İnorganik, organik arsenik ve çevresel standart örnekler kullanılarak nitrik-perklorik-sülfürik asit karışımı ile ön muamele yapıldığında sıcaklık ve bozunma zamanını detaylı bir biçimde araştırmışlardır. 220°C'de ön muamele için asit karışımının kullanılmasıyla bozunma zamanı kısaltılabildi ve reaktiften arseniğin kör değeri azaltılmıştır. Nitrik-perklorik-sülfürik asit karışımının ön muamele işleminde önemli yer tuttuğu belirlenmiş ve bu yaklaşım jeotermal sular, çevresel örnekler ve biyolojik örnekler gibi katı ve sıvı çevresel örneklerde toplam arseniğin eser miktarlarının analizlerinde oldukça tatmin edici olduğu belirlenmiştir (2001).

Elteren ve arkadaşları, HPLC-HGAFS ve seçici birlikte çöktürme ile kombine FI-HG-AFS kullanarak Slovenya'da Radenska ve Rogaška kaynak sularından alınan bazı şişelenmiş mineral sularını analiz etmişlerdir (2002).

Nakazato ve arkadaşları, reaksiyon hücresi ve hidrür oluşturma tekniklerini kullanarak ICP-MS ile kombine kromatografi yöntemiyle deniz suyunda arsenit, arsenat ve monometil arsonik asit tayin etmeye çalışmışlardır. En iyi ayırımın yapılabilmesi için de sülfonlu polistren reçine dolgulu kolon ve elüent olarak pH 2'de seyreltik HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Reaksiyon hücresi tekniği deneylerdeki ArCl interferensinin elimine edilmesinde kullanılmıştır (2002).

Yu ve arkadaşları, çeşitli katı faz ekstraksiyon kartuşlarında arsenik türlerinin tutunmalarını ICP-MS kullanarak araştırmış ve arsenik türlemesi için uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonunda arsenik türlerinin tutunmasının As türlerine ve sorbent materyallerinin türüne bağlı olduğu görülmüştür. Çözelti içerisindeki As türleri kartuşlardan elüe edildikten sonra ICP-MS ile tayin edilmiş ve su örneklerinde tayin

sınırı 8 ng/L As olarak bulunmuş ve metodun başarılı bir şekilde çeşitli su örneklerinde As türlemesi için uygulanabilir olduğu saptanmıştır (2003).

Chen ve arkadaşları, direkt GFAAS ile yenilebilir yağlarda arseniği tayin etmişlerdir. Yenilebilir yağ n-heptan içerisinde çözülmüş ve As tayini Zeeman grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ve THGA(Transverse Heated Graphite Atomizer) atomlaştırıcı ile yapılmıştır. Matriks modifier olarak bis (benzonitril) di kloro palladyum çözeltisi kullanılmış ve sonuçlar optimum kül etme ve atomlaşma sıcaklıklarının sırasıyla 1200 °C ve 2300 °C olduğunu göstermiştir. Tayin sınırı 0,010 ppm olarak hesaplanmış ve 0,05, 0,10 ve 0,20 ppm As'in enjeksiyonunda geri kazanma değerleri salata yağı, balık yağı, palm yağı ve domuz yağı için sırasıyla %91.2-94.3, %94.7-95.6, %94.2-96.7 ve %93.3-94.1'dir. 30 yenilebilir yağ örneği analiz edilmiş ve arsenik içeriği tayin sınırının altında bulunmuştur (2003).

Sun ve arkadaşları, bütün arsenik ve selenyum türlerinin aynı anda tayini için kapiler elektroforez metodu geliştirmişlerdir (2004).

Simon ve arkadaşları, organik ve anorganik arsenik içeren türlerin aynı anda çalışılması için UV fotooksidasyon ve hidrür oluşturma yöntemleri kullanılarak LC ve AFS'nin birleştirilmesiyle anyon değiştirici ayırma yapılmaya çalışılmıştır. Organik ve inorganik türlerin aynı anda ayrılması için kolonda anyon değiştirici ve hidrofobik karakterde Dionex AS7'nin uygun olduğu görülmüştür. Hareketli faz olarak HNO<sub>3</sub> çözeltisi ve asetat tamponunun kullanılmasıyla 12 organik ve inorganik As bileşiği ayrılmıştır. Tayin sınırları 4-22 pg'dır. Bu tekniği 3 deniz suyu örneğine uygulamışlar ve bütün örneklerde ana tür olarak arsenobetain tespit edilmiştir (2004).

Zhang ve arkadaşları, nikel-pirolidin ditiyokarbamat kompleksi ile birlikte çöktürmeyle önderiştirmeden sonra katı örnekleme AAS ile deniz suyunda As(III) ve As(V)'in eser miktarlarını tayin etmeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada pH 2-3 aralığında Ni-APDC ile As(III) birlikte kantitatif bir şekilde çökerken aynı pH'da As(V) Ni-PDC kompleksi ile çok zor çöktüğü gözlenmiştir. Toplam arseniğin eser miktarlarının ölçümü için birlikte çöktürme işleminden önce As(V)'in +3 değerliğe

indirgenmesi için sodyum tiyosülfat ve potasyum iyodür kullanılmıştır. Su örneklerinde As(III) ve As(V)'in eser miktarları için birlikte çöktürme şartları araştırıldı. Su örneğinin 500 mL'sine nikelin 2 mg'ı eklendiğinde birlikte çöktürme ile deriştirme faktöründe 40000'e ulaşılmıştır. Uyguladıkları metotta As'in tayin sınırını, su örneğinin 500 mL'lik kısmı için 0,02 ng/mL olarak hesaplamışlardır (2004).

Carrero ve Tyson anyon değiştirici reçine üzerindeki tetrahidroborat ve As(V) in başarılı bir biçimde alıkonması ve atomlaştırıcıda tutulmasıyla akışa enjeksiyon HG-ETA-AAS tekniği ile sudaki ng/L seviyesindeki organik ve inorganik arseniği tayin etmişlerdir. Çalışmada reçine olarak kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olan Amberlite IRA-410 kullanılmıştır (1998).

Karadjova ve arkadaşları, esansiyel lavanta ve gül yağlarında arseniğin elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrik tayinini yapmışlardır. Direkt ETAAS analizleri için, lavanta için etanol, gül yağı için i-propanol kullanılarak yağ örnekleri çözülmüştür. Çalışmada THGA atomlaştırıcı, Zeeman etkili zemin düzeltme ve pirolitik grafit platform ile integre edilmiş "end-capped" grafit tüp kullanmışlardır. Bu yöntemle As için lavanta ve gül yağında tayin sınırları sırasıyla 4,4 ve 4,7 ng/g olarak bulunmuştur (2005/a).

Yine Karadjova ve arkadaşları, anyon değiştirici kolonda iyon kromatografik ayırma ve HG-AFS kombinesi ile şarapta arsenik tayin etmişlerdir (2005/b).

Shemirani ve arkadaşları, cloud point ekstraksiyonu ve ETAAS ile saç, tırnak gibi biyolojik örneklerde toplam As ve musluk suyunda As(III) ve As(V)'in ultra eser miktarlarının tayinin yapmışlardır. Matris modifier olarak Pd(NO)<sub>3</sub> kullanılan bu çalışmada toplam inorganik As tayini için KMnO<sub>4</sub> ile As(III), +5 değerliğe yükseltgenerek belirlenmiş olup As(III) aradaki farktan hesaplanmıştır. Sadece 10 mL örnek için zenginleştirme faktörü 52,5 ile tayin sınırı 0,01 µg/L olarak bulunmuştur (2005).

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

# ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

### 3.1 Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) eser düzeydeki 70 kadar metal ve yarı metalin nicel tayini için kullanılan, elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir yöntemdir.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, analit atomlarının (veya bazen  $Fe^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$  gibi element iyonlarının) bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Bu yüzden atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır (Skoog ve diğ., 1999).

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

### 3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Hat spektrumlarında her hat “monokromatik” ışın olarak düşünülebilir. Işığın dalga karakteri dolayısıyla spektrumdaki her hat kendi dalga boyu ( $\lambda$ ) cinsinden karakterize edilir. Işın absorpsiyonu veya emisyonu, atomdaki elektronun iki enerji seviyesi

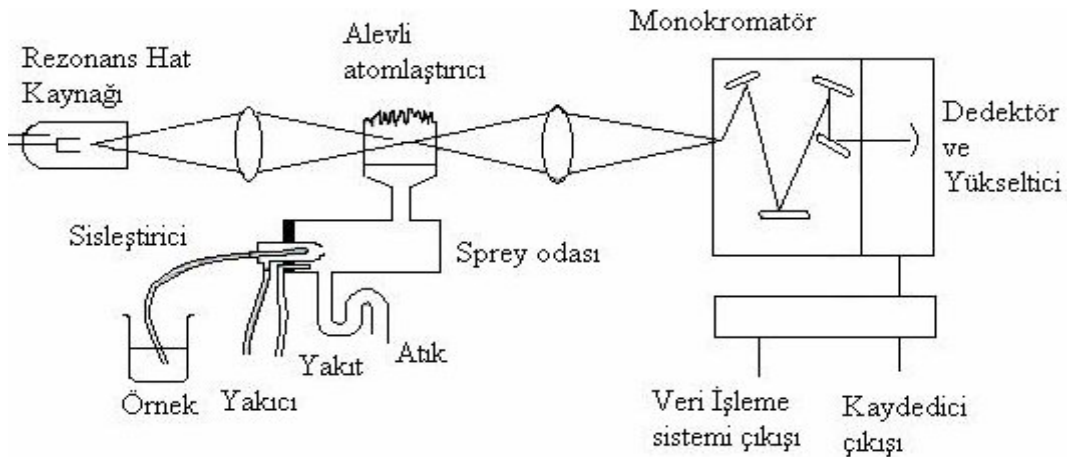
arasındaki bir geçişin sonucudur. En düşük enerji seviyesi, her atomda mevcut olan temel haldir. Daha yüksek enerjili seviyeler uyarılmış hale tekabül eder. Bir atom, ışığı sadece uyarılmış halde iken yayar. Atom daha düşük enerjili hale (ya da temel hale) dönerken ısı veya ışın şeklinde enerji açığa çıkar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel haldedir. Atomlar ancak uygun dalga boylu ışınla uyarıldıkları zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir (Lajunen, 1992).

Atomik ve moleküler absorpsiyonda, bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti ile absorpsiyon ortamının kalınlığı  $d$  ve absorptörün derişimi,  $c$ , arasındaki ilişki Lambert-Beer yasasıyla ifade edilir.

$$A = \log I_0/I = kcd \quad (3.1)$$

$I_0$ : Gelen ışığın şiddeti,  $I$ : Absorpsiyon ortamından çıkan ışın şiddeti,  
 $A$ : Absorbans,  $k$ : Orantı katsayısı (absorpsiyon katsayısı veya absorptivite)

Eşitlikten de görüleceği gibi absorbans,  $A$ , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorptörün derişimi ile orantılıdır. Absorpsiyon katsayısı,  $k$ , absorptörün türüne ve dalga boyuna bağlı bir sabittir. Bu temele dayalı çalışan atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 3.1’de bir gösterilmiştir. Bu bileşenler analit elementinin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı, örneğin atomlarına ayırdığı bir atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve elektronik devrelerdir.



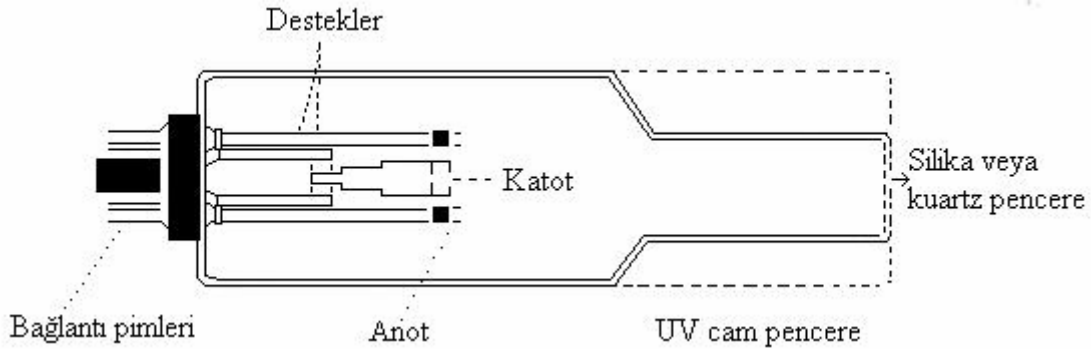
Şekil 3.1: Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri

### 3.2.1 Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır (Özcan, 2001). AAS'de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS'de daha yaygın kullanılmaktadır.

Bir oyuk katot lambası, inert bir gazla (argon veya neon) doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 3.2). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan ya da analit ile kaplanmış metalden yapılır. Katodun çapı 3-5 mm'dir. Anot kalınca bir tel olup genellikle tungsten, nikel, tantan veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür alan ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığı zaman lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışınmasını yaparlar (Gündüz, 1990).



Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı

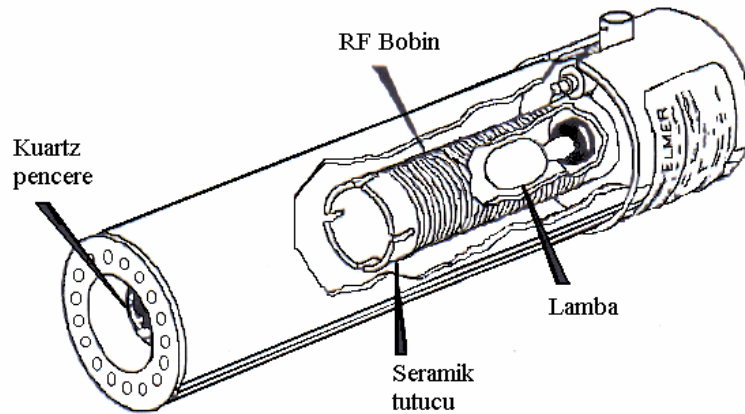
Oyuk katot lambalarında gereğinden yüksek akım kullanılmamalıdır. Yüksek akım gaz halinde çok fazla metal oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde



olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederek self-absorpsiyona yol açarak ışın şiddetini düşürürler.

Diğer yandan elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde ışık kaynağı olarak çok kullanılır. Çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük avantajı ışığın şiddetinin artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. 3-8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0.5-1 cm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadırlar. Birkaç yüz pascal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt'dan 200 watt'a kadar bir güç uygulanır.

EDL'ler vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle bu bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışın şiddeti oldukça önemlidir. EDL'ler As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha uzun ömürlü ve daha kararlıdır (Özcan, 2001). Şekil 3.3'de elektrotsuz boşalım lambasının şekli verilmiştir.



Şekil 3.3: Elektrotsuz boşalım lambası

Günümüzde çok elementli analize uygun atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmekte ve piyasaya çıkarılmaktadır. Bu aletlerde yeterli ışımaya yapan sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektör kullanılan sürekli ışık kaynaklı AAS cihazları üzerine birçok çalışmalar mevcuttur (Harnly, 1999; Mortara ve Fowler, 1981; Schhuetz, 1997).

### 3.2.2 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan analit ışınları bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışmadan dolayı oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, örnekteki iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine ve örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır (Welz, 1985).

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde analiz edilecek elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için kullanılan atomlaştırıcıların birkaçı kısaca aşağıda incelenmiştir.

En eski ve halen en yaygın kullanılan atomlaştırıcı olan alevli atomlaştırıcılar ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ve en iyi bilinen alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur. Ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter elementlerdir. Bu refrakter elementler için azot protoksit ( $N_2O$ )/asetilen alevi kullanılır. AAS'de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Yanıcı ve yakıcı gazların akış hızları rotametre ile ölçülmektedir. Yakıcı gazın basıncı ise 2-3 atm civarındadır. Analizi yapılacak çözelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı

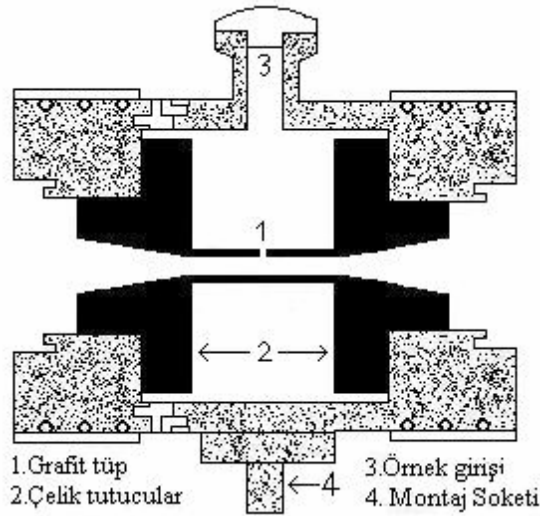
gazların oluşturdukları basınç farkından yararlanarak plastik bir boru ile emdirilir ve sisleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarla karışarak alev başına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri tanecikler sisleştiriciden dışarı atılır. Alevde çözeltinin % 10-15'i ulaşır. Alevde ulaşan çözelti ilk önce çözücüsünü kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Alev başında 0.1-1.0 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşmektedir. Alevde sıcaklığı ve atom buharının kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağlıdır.

AAS'de kullanılan diğer yaygın atomlaştırıcı elektrotermal atomlaştırıcılardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, daha iyi bir duyarlılık ve gözlenebilirlik sınırı elde etme gereksinimini karşılamak, daha küçük miktarda örneklerin kullanımını sağlamak ve alev tekniğinin sınırlamalarını gidermek için geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılar, spektrofotometrik ölçüm için gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan aygıtlardır. Grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler gibi çok farklı tarzlarda elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA) geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, su soğutmalı elektrotlar arasına yerleştirilmiş dirençle ısıtılan yaklaşık 25 mm uzunluğunda 5 mm iç çapa sahip grafit tüptür. Ticari cihazlarda bu tip atomlaştırıcılar en çok kullanılan atomlaştırıcılardır ve grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır (Jackson, 1999).

### 3.2.2.1 Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar

Alevde oluşan analiz elementi atomlarının sayısı alev gazları ile seyreltiğinden oldukça azdır. Bundan dolayı alevde yapılan analizler düşük derişimlerde yetersiz kalmaktadır. Örneğin, kan, serum gibi oldukça viskoz olan örnekler sisleştiriciyi tıkadıkları için bu örnekleri seyreltmek veya çözmek gerekir. Bu örneklerin konsantrasyonu azalmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmacılar yeni atomlaştırıcılar bulmaya çalışmıştır. İlk kez L'vov (1961) tarafından geliştirilen grafit fırın 10 cm uzunluğunda 3 mm çapında iki ucu açık bir grafit borudan yapılmıştır. Bu tüpün duvarları difüzyon yoluyla olabilecek kayıpların önlenmesi için tantal ile kaplanmıştır.

1968'te üretilen Massmann tipi fırınlarda örnek elektrot yoktur. Bu fırınlarda tüp 5 cm uzunluğunda ve 6.5 mm çapında olup tüp boyutları daha sonra küçültülmüştür. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi tüp, grafit uçlu iki konik başlık arasına yerleştirilmiştir ve grafitin yanmasını önlemek için aletin tamamı inert atmosfer içeren soğutma sulu paslanmaz çelik bir ceket içine konmuştur. Işık kaynağı ceketteki kuartz pencereden geçer. Tüp grafit konilere bağlı düşük voltaj kaynağıyla elektriksel olarak ısıtılmıştır (İnce Tekgül, 1998).



Şekil 3.4: Massmann fırını

Massmann tipi fırınlarla aynı anda üretilen Woodriff (1968) fırını sıcaklık programı olmadan sabit bir sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Bu fırın Massmann fırınından çok daha geniş olup sıvı örnekler, inert bir gaz akışında sisleştirilerek fırına verilirken, katı örnekler de küçük grafit bir fırın içinde atomlaştırıcıya verilmiştir. West ve Williams (1969) ve Alder (1970) gibi diğer araştırmacılar ohmik ısıtmalı tungsten ve grafit filamanlar ve çubuklar geliştirmişler fakat zamanla bu aletler kullanılmamaya başlandı ve şimdi ticari olarak kullanılan atomlaştırıcılar, orijinal Massmann grafit fırının değişik çeşitleridir.

Grafit tüp etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden  $N_2$ , Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. İç akım (akış) tüpün uçlarından girer ve tüpün orta kısmında bulunan ve örneğin tüpe konulduğu oyuktan çıkar; dış akış ise tüpün dış kısmını sarar. Grafit tüpün yuvasından uç kısımları tüpü dirençsel olarak ısıtmak için kullanılan, su soğutmalı iki tane çelik elektrot bulunur. Fırın atomik absorpsiyon

spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilir ve bir ışık kaynağından gelen karakteristik ışık, kuarts pencereden ve daha sonra grafit tüpten geçer. Bu ışık monokromatör tarafından ayrılır ve sonra dedekte edilir ve kaydedilir. Genellikle 10-50 µL arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine veya tüpün içindeki platforma verilir (Özcan, 2001). Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Örneklerin analizinde uygulanan sıcaklık programları kurutma basamağı, kül etme (ön atomlaşma, piroliz) basamağı, atomlaşma basamağı ve temizleme basamağı olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır. Bu basamaklar aşağıda incelenmiştir.

**Kurutma Basamağı**, örnek çözeltisinin çözücüsünün buharlaştığı düşük sıcaklığa sahip bölgedir. Kurutma basamağından amaç; damlacığın suyunu, hızla kaynatıp örneğin etrafa saçılmadığı bir sıcaklıkta ve belirli sürede uzaklaştırmaktır. Kurutma sıcaklığı örneğin çözücüsünün kaynama noktasının altında olmalı ve kurutma süresi enjekte edilen örnek hacminin 1.5-2 katı olmalıdır.

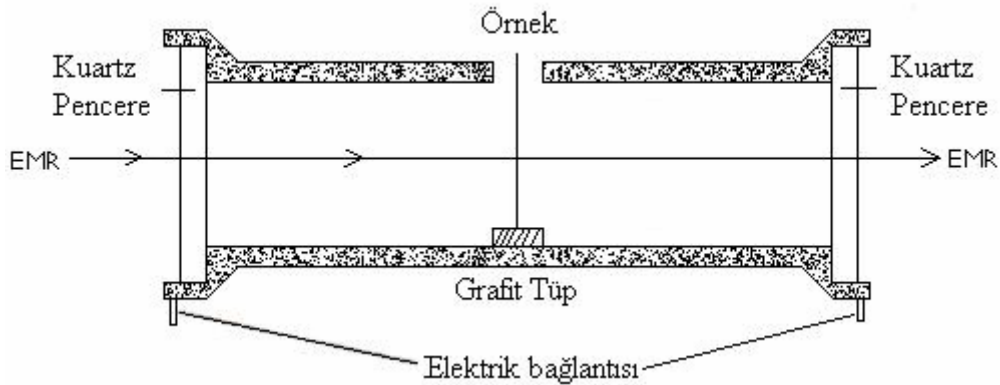
**Kül Etme Basamağı**, grafit fırın sıcaklık programının en önemli basamağı sayılabilir. Bu basamağın sıcaklığı analit kaybına neden olmayacak, fakat matriks bileşenlerini uzaklaştıracak veya faydalı ya da zararsız bileşenlere dönüştürecek büyüklükte olmalıdır. Örneğin organik maddelerin yakılarak ortamdan uzaklaştırılması sağlanır ve atomlaşma basamağında duman oluşumu engellenmiş olur. Her element ve her yeni matriks için kül etme basamağının sıcaklığı farklı olacaktır. Kullanılan tipik sıcaklıklar yaklaşık 350-1200°C arasında değişir. Kül etme basamağının süresi yine örneğin bileşimine bağlı olarak uzun veya kısa, tek çıkışlı veya basamaklı olabilir.

**Atomlaşma Basamağı**, analitin atomik buhar haline geçtiği basamaktır. Analit atomlarının oluşumunu sağlamak için yüksek sıcaklık uygulanır. Bu sıcaklık elementten elemente değişmekte olup sıcaklık genellikle 2000-3000°C aralığındadır. Kolay atomlaşabilen elementler için düşük sıcaklıklar kullanmak ve atomlaşma zamanı olarak da mümkün olan en kısa süreyi seçmek grafit tüplerin ömrü açısından çok önemlidir. Düşük atomlaşma sıcaklığı grafit fırının ömrünü uzatmaktadır. Fakat yüksek sıcaklık ise atomun ayrışma oranını arttırmaktadır. Atomlaşma için her elementin kendine özgü uygun bir sıcaklık seçilmelidir.

Analitin ışın absorpsiyonu absorbans olarak atomlaşma basamağı süresince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla dar gaussian bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için kullanılan absorbans değeri olarak, hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir (İnce Tekgül, 1998).

**Temizleme Basamağı,** son basamak olan bu basamakta sıcaklık en üst seviyesine çıkarılıp tüp içinde kalmış olan tüm maddeler ortamdaki uzaklaştırılır. Fırını tekrar kullanmak için uygulanan programdan sonra 20-30 sn beklenmelidir (Akdeniz, 2002).

Fırınlarda yapılarında en çok kullanılan malzeme grafitir. Ticari olarak grafit tüplü fırınlar üretilmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpte enjekte edildiği küçük bir delik bulunur. Kaynaktan gelen ışın, tüpün içinden geçer. Şekil 3.5’de grafit tüplü bir fırın görülmektedir. Grafit tüplü fırınlar, örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için genellikle pirolitik olarak grafitle kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır.



Şekil 3.5: Grafit tüplü fırının basit şeması

Grafit atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan sorunlar zemin absorpsiyonu ve tayin elementinin içinde bulunduğu matriksten (kimyasal ve fiziksel çevre) kaynaklanan girişim etkileridir. Birçok durumda matriks etkileri sabit sıcaklıkta çalışan bir fırın kullanılarak azaltılabilir veya yok edilebilir. Fırını sabit sıcaklıkta tutmak için birçok yaklaşımlar kullanılmıştır. Örnek bir karbon veya tungsten çubuk üzerine yerleştirilip,

kurutulduktan sonra fırın dışında piroliz edilebilir. Piroliz edilen örnek, sabit atomlaşma sıcaklığında tutulan bir fırına yerleştirilir. Bu işleme daha basit bir alternatif platformlu fırın kullanımıdır. Platformlu fırın, konvansiyonel tüplü fırınla hemen hemen aynı yapıdadır. Ek olarak fırının içine küçük grafit bir platform yerleştirilmiştir (Lajunen, 1992; Braun, 1987).

**Platform Kullanımı ve STPF:** Massmann fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek tüpün soğuk duvarlarına (çeperlerine) enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Örnek buharlaşmadan sonra denge halindeki bir ortamda olmadığından kimyasal girişimler oluşmaktadır. Oluşan atomların % 60'ının tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı belirlenmiştir. Yine buna ek olarak tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500°C ile 800°C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına (çeperlerine) verilmesi yerine, tüpün içine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler. Grafit tüp atomlaşma basamağına hızlı bir şekilde ısıtıldığında platform, fırının duvarından gelen ışınla ısıtıldığı için fırın duvarlarına nazaran çok daha yavaş ısınır. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığı sabit sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek sıcaklığın değişmediği bir ortamda atomlaştığı için girişimlerde azalma olur (Özcan, 2001).

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized temperature platform fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik hızlı ısıtma, pik yüksekliği yerine integre edilmiş pik alanı okuma, pirolitik grafit platform ve pirolitik kaplı tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir (Özcan, 2001).

### 3.2.3 Monokromatörler

Monokromatörler, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzendir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS

yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS’de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (Özcan, 2001).

### **3.2.4 Dedektörler**

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar. AAS’de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır (Lajunen, 1992). Dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Özcan, 2001).

## **3.3 Girişimler**

Element ya da bileşiklerin başka bir elementin sinyalini bozmasına girişim (interferens) denir. AAS’deki girişimler atomlaştıcıya, örneğe, analite bağlı olarak değişiklikler gösterir. Örnek verilmesindeki değişiklikler, zemin sinyalleri ve hafıza (memory) etkisi fiziksel girişim etkilerini arttırabilir. Tayin elementinin matriks bileşeni, tüp malzemesi veya inert gazla reaksiyona girmesi kimyasal girişimlere sebep olur.

### **3.3.1 Fiziksel Girişimler**

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü fiziksel girişimler olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Bu özellikler GFAAS’de mikropipetin tekrarlanabilirliğini bir dereceye kadar etkileyebilir ama esas etkileri,



örnek çözeltisinin enjeksiyondan sonra küvet içinde yayılmasında ortaya çıkar ve bu etki pik alanı ölçümleri kullanılarak azaltılabilir (Lajunen, 1992).

Zemin absorpsiyonu ve saçılma etkileri GFAAS'de en ciddi girişim kaynaklarıdır. Bunlara ek olarak grafit küvetten kaynaklanan sürekli emisyon (özellikle görünür dalga boyu bölgesinde) taban çizgisini (baseline) değiştirebilir ve fotoçoğaltıcının sinyalini etkiler. Emisyon gürültüsü hem kesinliği hem de tayin sınırını daha kötü yapar. Eğer atomlaştırıcı uygun dalga boyunda örneksiz olarak çalıştırılırsa bu etki tayin edilebilmektedir.

Hafıza (memory) etkileri, tamamlanmamış atomlaşma veya bunu takip eden yetersiz tüp temizliğinden dolayı oluşur. Bu etki daha sonraki analizlerde tayin elementinin sinyalindeki büyümeyle sonuçlanabilmektedir. Yüksek atomlaşma sıcaklığının uygulanması ve ardından temizleme basamağında maksimum sıcaklık uygulanması ile bu etki giderilebilir (İnce Tekgül, 1998).

### **3.3.2 Kimyasal Girişimler**

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır (Akdeniz, 2002). GFAAS'de kimyasal girişimler başlıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır (İnce Tekgül, 1998).

Analit termal piroliz (atomlaşma öncesi programlar) sırasında iki sebeple ortadan kaybolabilir. Birincisi, örnekteki analitin kullanılan piroliz sıcaklığında buharlaşan bir bileşik halinde bulunabilmesidir. İkincisi ise, analitin matriks bileşen veya çözücüyle uçucu bir hale dönüşebilmesidir. Termal piroliz/atomlaşma eğrilerinden termal piroliz sıcaklığının yüksek olup olmadığı hemen görülebilir ve verilen bir matriks için en iyi piroliz ve atomlaşma sıcaklıkları da görülür.

Genellikle metal halojenürler, oksitlerinden çok daha uçucudur. Bu yüzden, anorganik örnekler için örnek hazırlanmasında oksiasitler, halojen asitlere tercih edilir. Metal halojenürler, termal piroliz sırasında veya atomlaşma basamağının başlarında kaybolabilir ve atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan tüpten dışarı atılır.

Uçucu bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan girişimler, matriks modifikasyonu ile matriksin analitten daha uçucu hale getirilmesi veya analitin daha kararlı bileşiğine dönüştürülmesi ile giderilebilir. Eğer grafit tüpte atomlaşma sıcaklığında kolay parçalanmayan termal kararlı bileşikler varsa, analitin absorpsiyonu azalır. GFAAS'lerde, birçok oksitler atomlaşma sıcaklığında indirgenir. Ancak, bazı elementler gaz atomlarının oluşması için gerekli olandan daha düşük sıcaklıkta karbürleri oluşturabilir.

Karbür oluşumu atomlaşma hızını yavaşlatarak veya atomlaşmayı tamamen önleyerek sinyali azaltır. Kararlı karbürler oluşturan elementler baryum, vanadyum, tungsten, molibden ve tantaldir. Bu metaller tayin edildiğinde fırın programında temizleme basamağı mutlaka kullanılmalıdır. Karbür oluşum miktarı ve kolaylığı grafit tüp yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu elementlerin tekrarlanabilir sonuçlarını elde etmek için tayinleri daima aynı şartlarda yapılmalıdır. Pirolitik grafit tüpler kullanılarak aynı koşulların devamı sağlanabilir. Tantal (veya tantal kaplı) ve tungsten tüpler kullanılarak karbür oluşumundan kaçınılabılır (İnce Tekgül, 1998).

Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Eğer bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler şu şekilde yok edilebilir:

- Standart çözeltilere engelleyici iyonlardan eklenir veya örnek ve standart matriksi birbirine benzetilir,
- Girişim yapan anyon, örnek çözeltiliye aşırı miktarda eklenen başka bir katyona bağlanır,
- Tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunur.

Matriksden gelen girişimlerin önlenmesi için matriks düzenleyiciler kullanılmaktadır. Matriks düzenleyicilerin kullanımı arsenik tayininde 1975 yılında

Ediger tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde buharlaşma ve gaz fazı girişimlerini yok etmek veya azaltmak amaçlanmaktadır. Bunun için örneğe, bir reaktifin (genellikle anorganik bir tuzun) aşırısı eklenir. Bu reaktif;

1. Örnekteki matriks bileşenlerinin uçuculuğunu arttırarak, bunların önatomlaşıma basamağı esnasında uzaklaşmasını, analitin buharlaşmadan kalmasını sağlar. Bu tür reaktiflere en genel örnek amonyum nitrattır. Yüksek oranda klorür içeren örneklere eklenir ve klorürü, uçucu amonyum klorür bileşiğine dönüştürerek ortamdan uzaklaşmasını sağlar.

2. Analiti ısısal olarak kararlı hale getirerek, daha yüksek önatomlaşıma sıcaklıklarının kullanımına izin verir. Palladyum tuzları, bu tür modifierların en bilinenidir. Önatomlaşıma sıcaklığının 1100-1200°C'ye kadar çıkartılmasına olanak verir ve matrikslerin uçarak uzaklaşmasını sağlar.

3. Analiti koruyarak daha yüksek sıcaklıklarda atomlaşmaya neden olurlar (Özcan, 2001).

### 3.3.3 İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbans değerinden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluşur (Özcan, 2001).

İyonlaşma girişimleri iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Ancak atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için bu yöntem kesin bir çözüm değildir. İkinci yöntem ise,  $M \leftrightarrow M^+ + e^-$  dengesini aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmak ve analizi yapılan metalin iyonlaşmasının önemli ölçüde engellenmesidir. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır (Akdeniz, 2002).

### 3.3.4 Spektral Girişimler

Spektral girişimler, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması nedeniyle oluşur. Ayrıca analit hattına, monokromatör ayırıcılığından daha yakın hatta sahip elementler varlığında da ortaya çıkar. Bu olay GFAAS'de alevli AAS'ye oranla daha sık oluşur (Lajunen, 1992).

Grafit fırında, soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışık saçılmasına sebep olur. Işık saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan (veya buharlaşan) moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına sebep olur.

### 3.4 Zemin Düzeltme

Zemin girişimi, spesifik olmayan absorpsiyondan ileri gelmektedir. Spesifik olmayan absorpsiyon, zemin absorpsiyonu ve ışık saçılmasından ileri gelir. Yani analite özgü absorpsiyon değildir. Daha çok elektrotermal atomlaştırıcılarda görülür. Işık saçılması, duman ve sis oluşumundan kaynaklanabildiği gibi tüp duvarlarından ortama gelebilecek küçük parçacıklar tarafından oluşabilir. Ayrıca matriksin atomlaşma basamağından önce tam olarak uzaklaştırılmaması sonucu oluşabilecek refrakter tanecikler de ışık saçılmasına yol açar. Alkali ve toprak alkali metallerin halojen tuzları da geniş bantlı moleküler absorpsiyona neden olur. Benzer geniş bantlı bazı molekül veya radikaller de verebilir. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansta artışa neden olduğu için, tayinlerin doğruluğunu bozar (Saraçoğlu, 2001). Bunların toplamı zemin absorpsiyonunu oluşturur.

Zemin absorpsiyonu, örnekle aynı yapıya sahip standartlar, matriks modifikasyonu veya eğer mümkünse girişimsiz dalga boyu kullanılarak azaltılabilir. Ancak gerçek

zemin düzeltme, aletsel zemin düzeltme yöntemleriyle sağlanır. İlke olarak aletsel zemin düzeltme yöntemlerinde analit atomlarının net absorpsiyonunu elde etmek için zemin absorpsiyonu (analite ait olmayan ışın absorpsiyonu ile saçılan ışına ait ışın absorpsiyonları) ölçülür ve toplam absorpsiyondan (analite ait olmayan zemin absorpsiyonu ve analit absorpsiyonları toplamı) çıkarılır (Lajunen, 1992).

### **3.4.1 Çift Hat Yöntemi**

Çift hat yönteminde ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayini için kullanılan dalga boyunda yapılır. Bu ölçüm analit absorpsiyonu ile zemin sinyalinin oluşturduğu türlerin absorpsiyonlarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda absorpsiyon yapan aynı ve başka bir oyuk katot lamba ile yapılır. İkinci ölçüm sadece zemin absorpsiyonu verir (Lajunen, 1992).

### **3.4.2 Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi**

Bu teknikte, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Döteryum ark ve oyuk katot lambasının yaydığı ışın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışın kaynağının yaydığı ışının sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir (Lajunen, 1992).

### **3.4.3 Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme**

Smith-Hieftje Yöntemi olarak da bilinen bu yöntem, yüksek akım uygulayarak katot lambadan yayılan ışığın self absorpsiyon ya da self reverseline dayanır. Yüksek akım uygulayarak büyük miktarda uyarılmış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlarından

gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmış türlerin emisyon bandını belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur. Düzeltilmiş absorpsiyon ölçmek için lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırmak için programlanır ve daha sonra yaklaşık 300  $\mu$ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorpsiyon, yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan, zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir (Özcan, 2001).

#### 3.4.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri

Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılır. Bu olaya “Zeeman etkisi” denir. İki çeşit Zeeman etki vardır: a) Normal Zeeman etki b) Anormal Zeeman etki

Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılır. Bu normal Zeeman etkisi olarak tanımlanır. Merkez bileşen  $\pi$ , orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyunda ve manyetik alana paraleldir. Diğer iki bileşen  $\sigma^+$  ve  $\sigma^-$  merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyu uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir.

Anormal Zeeman etkisinin mekanizması normal Zeeman etki ile tamamen aynıdır fakat bu etkide üçten fazla bileşen mevcuttur. Bu durumda  $\sigma$  ve  $\pi$  bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır.

Işın kaynağına yeterince manyetik alan uygulanması  $\sigma$  bileşenlerini bir elektrotermal atomlaştırıcıda ya da alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharın absorpsiyon profilinin dışına kaydırabilmektedir. Böylece rezonans hattın oluşan  $\pi$  bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken,  $\sigma$  bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner

bir polarizör sırası ile  $\pi$  ve  $\sigma$  bileşenlerini monokromatörden geçirir.  $\pi$  ve  $\sigma$  bileşenlerinin absorpsiyonlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir.

Başka bir Zeeman düzeltme metodunda manyetik alan, ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı ya da alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplayamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel ya da dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının  $\pi$  bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri ile çakışmamaktadır ve  $\sigma$  bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamındaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki yönde polarizasyon için ayrı ayrı absorpsiyonların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Başka bir metot da atomlaştırıcıya kesikli manyetik alan uygulanmasıdır. Eğer fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanırsa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçümü için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alanın olmaması durumunda atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülür. Böylece atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile  $\pi$  bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyondur. Diğer düzeltme yöntemlerinden farklı olarak atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler absorpsiyon hem de atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle; diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu metotta gözlenmez (Welz, 1999; Lajunen, 1992).

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ESER ELEMENT DERİŞTİRİLMESİ

### 4.1 Eser Element ve Deriştirme

Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, farmakoloji, çevre ve teknolojik alanlarda elementlerin çok küçük miktarlarının önemi artmaktadır. Buna paralel olarak bu miktarlardaki elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Büyük miktardaki bir bileşenin yanında, çok daha küçük miktardaki bileşenlere eser bileşenler denir. Eser bileşen element ise, buna eser element denir.

Eser element için “Eser Derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce,  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ , seyrek olarak da  $10^{-3}$  eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950’lerde  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ , 1965’lerde ise  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiş ve ppm ile ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanımda ise  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser,  $10^{-6}$ ’nın altındaki derişimlerde ultra eser olarak bilinmektedir. Ayrıca, eser element terimi mg/L veya  $\mu\text{g/L}$  düzeyindeki element derişimi olarak da tanımlanabilir. İlk kantitatif eser element analizi, 1879’da Gutzeit’in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (Minczewki ve diğ., 1982).

Eser elementlerin tayini nükleer, elektroanalitik, kromatografik ve yaygın olarak da spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içerisinde spektrofotometri ve AAS ucuz ve pratik olmaları sebebiyle daha çok kullanılmaktadır.



Eser düzeydeki elementlerin tayini hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de sırasıyla düşük derişim ve matriks etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Karmaşık matriksler alevli AAS ile tayinlerde de problem oluşturmaktadır.

Eser elementlerin tayininde kirlenme, aletsel problemler, saf madde ihtiyacı gibi pek çok güçlükler de vardır. Bu problemler sebebiyle, eser element analizinde tayin öncesi bir deriştirme-ayırma (zenginleştirme) basamağının uygulanması zorunlu hale gelir.

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin aletin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemleri kaçınılmazdır. Zenginleştirme işlemleri ile tayin yönteminde şü gelişmeler sağlanır:

- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemleri ile elementler bilinen bir ortama alındığı için standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Elçi, 2001).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde bazı önemli ölçütler kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Mizuike, 1983).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$Q_0$  : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı

$Q$  : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, %100 olmalıdır. Pratikte %99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

İkinci ölçüt ise ayırma oranıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T/C_M}{Q_T/Q_M} \quad (4.2)$$

Burada M matriksi, T ise söz konusu eser elementi göstermektedir.

$Q_T$  ve  $Q_M$  : Numunedeki T ve M'nin miktarı

$C_T$  ve  $C_M$  : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı.

Diğer bir ölçüt deriştirme faktörüdür. Deriştirme faktörü örnek hacminin, deriştirme işleminden sonra ulaşılan küçük örnekleme hacmine oranı olarak tanımlanmaktadır.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Mizuike, 1983; Minczewki ve diğ., 1982; Elçi, 2001).

Bu tez kapsamında katı faz özütleme yöntemi kullanılması nedeniyle katı faz özütleme yöntemi ve kullanımı hakkında bilgi verilmiştir.

## 4.2 Katı Faz Özütleme Yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem bir çok önemli avantaja sahiptir. Bunlar:

- Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun elüentün küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.

- Katı faz özütlemeye elüent olarak sıvı organik çözücünün çok küçük miktarı kullanılır. Ayrıca katı faz özütlemenin en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

- Katı faz özütleme yönteminin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye zenginleştirme faktörü 1000 olabilmektedir.

- Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Katyon ve anyon değıştirici reçineler kullanılabildiğı gibi şelat yapıcı iyon değıştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağılı silikajel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir (Lossi ve diğ., 1996; Abolino ve diğ., 2000; Liu ve Huang, 1993). Şelatlaştırıcı içermeyen iyon değıştiricilerin seçimliliğı çok azdır. Şelatlaştırıcı iyon değıştiricilerde seçimlilik fazla olmasına karşılık kapasiteleri düşüktür. Kolonda temas zamanı kısa olduğı için düşük dağılma katsayısına sahip element/reçine sistemlerinde dezavantaj oluşturur.

Kolon işlemlerinde yukarıda belirtilen iyon değıştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilmektedir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılabildiğı gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleme ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı Amberlit XAD serisi reçinelerdir.

Katı faz özütleme yöntemi çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği ve kolon tekniği olmak üzere 3 şekilde uygulanır.

#### **4.2.1 Çalkalama Tekniği**

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre birlikte mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözülden katı faz, süzme ve dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözelti analizine uygun tekniklerle tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Dağılma katsayısı büyük elementlerin zenginleştirilmesinde bu uygulama faydalıdır.

#### **4.2.2 Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği**

Büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanan bu metotta analit çözeltisi, tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun elüent ile alınır ve tayin edilir. Katı faz özütleme yöntemi için kullanılan disklerin çoğu polimerik membranlar olup, 25-47 mm iç çapında ve 0.5 mm kalınlıktadır. 47 mm membran disk yaklaşık 500 mg adsorbanı içerir ve aynı miktar adsorban içeren kolonlardaki gibi standart bileşikler için benzer toplama etkinliğine sahiptir.

#### **4.2.3 Kolon Tekniği**

Katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. 35mg-5g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılmaktadır. Örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Normalde örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Fakat, analitin elüsyonu için gereken çözeltinin küçük hacminden dolayı 1000 kata varan zenginleştirme faktörleri kolaylıkla elde edilebilir.

Katı faz özütlemesi için hangi işlem kullanılırsa kullanılsın 4 temel işlem basamağını içerir. Adsorplayıcı fazdan örnek geçirilmeden önce, pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (kör çözelti) 5-10 mL'sinin geçirilmesiyle şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması kromatogramda girişim piklerinin görülmesi ve analitin zayıf alıkonmasıyla sonuçlanır. Daha sonra analiti içeren örnek çözeltinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamak olarak matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için zayıf bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Son basamakta analitler, analiti desorbe etmek için yeterli güçte küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile elüe edilir (C.F. Poole ve S.K. Poole, 1997).

### 4.3 İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme katı bir maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta bulunduğu çözelti içerisinde aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi esasına dayanır. İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan elementler örnek çözeltisine göre daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. İyon değiştiricilerin genel özellikleri suda çözünmemeleri, iyonlaşabilir fonksiyonel gruplar içermeleri ve gözenekli olmalarıdır. Kullanılan reçineler katyon veya anyon değiştirici özelliklere sahip olabilirler. Analitin anyonik veya katyonik oluşuna göre uygun reçine seçilir. Eser elementin dağılma katsayısı büyük, matriksinki küçük olduğunda eser element kolonda tutulur.

Eser analizde kullanılacak iyon değiştirici madde seçiminde aşağıdaki kriterler dikkate alınmalıdır.

**Seçimlilik:** Genellikle iyon değiştiricilerde seçimlilik azdır. Seçimliliği, iyon yükü, cinsi ve büyüklüğü etkiler. Çoğu zaman seçimlilik örnek çözeltisinin uygun bir

önışlemeden geçirilmesiyle sağlanabilir. Örneğin, ayrılması istenen iyonlar uygun kompleks yapıların içerisine alınabilir.

**İyon Değiştirme Kapasitesi:** Bir reğinenin iyon değiştirme kapasitesi birim kütlesindeki fonksiyonel grup sayısı ile ilişkilidir. Yüksek kapasiteli reçineler daima tercih edilir.

**İyon Değiştirme Hızı:** İyon değiştirme dengesinin hızlı kurulması istenir. Aksi takdirde örneğin akış hızıyla değiştirme hızının çok farklı olması durumunda örnek, kolondan uzaklaşmaya kadar değiştirme gerçekleşmeyebilir.

**İyon Değiştirme İşleminin Tersinirliği:** İyon değiştirme reaksiyonunun tam tersinir olması istenir. Bu reğinenin tekrar kullanımı için önemlidir.

**Fiziksel İnerlik:** Isı etkisiyle reçine bozulmamalıdır. Çünkü bazı iyon değiştirme işlemleri örneğin niteliği gereğince sıcak ortamlarda yapılması gerekebilir.

**Şişme Özelliği:** Reçine su ile şişme göstermemelidir. Aksi takdirde hem yüzey özellikleri bozunur hem de daha fazla yer işgal eder (Saraçoğlu, 2001).

#### 4.4 İyon Değiştirici Katı Faz Özütleme Uygulamaları

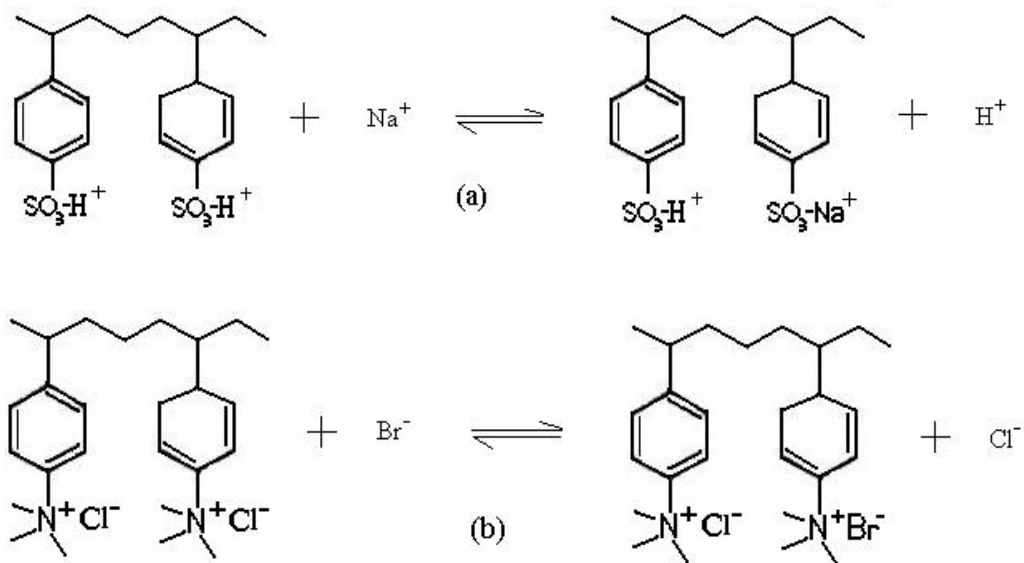
Eser elementlerin ayrılması ve deriştirilmesinde oldukça yüksek olan saflıkları nedeniyle genellikle sentetik organik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi, katı iyon değiştirici reçine ve sıvı elüent arasında iyonların yer değiştirmesi esasına dayanır. Ayırma komplekslerin dayanıklılık farkına ve dağılma katsayısındaki farklılıklara bağlıdır.

Genellikle iyon değiştiriciler, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar içeren çapraz bağlı polimerik hidrokarbon matrikslerini içerir. Fonksiyonel gruplar katyon değiştiricilerde

$-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  ve  $-\text{OH}$ , anyon değiştiricilerde  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$  ve  $\text{NH}_2$ 'dir. En yaygın sentetik iyon değiştirici reçineler stiren ve divinilbenzen kopolimeridir.

Tipik güçlü asidik katyon değiştiriciler divinil benzen (DVB) ile çapraz bağlanmış polistiren içeren kopolimerin slfolanmasıyla hazırlanır. Polimerizasyon reaksiyon karışımının DVB içeriği, çapraz bağlanmanın derecesini belirler ve bu nedenle iyon değiştiricinin özelliğinin belirlenmesinde önemlidir. Örneğin Dowex-50x8 katyon değiştiricisi %8 DVB içerir. Sülfonik asit grupları ile katyon değiştiricilere güçlü asidik karakter verilir.

Anyon değiştiricilerde, güçlü bazik karakter kuaterner amonyum grupları ile sağlanır. Anyon değiştiriciler çoğu zaman  $\text{OH}^-$  veya  $\text{Cl}^-$  formunda kullanılır (Marczenko, 1986). Kuvvetli baz anyon değiştirici kuaterner aminler, zayıf baz anyon değiştiricileri ise sekonder veya tersiyer aminlerdir. Katyon ve anyon değiştirici reğinelerin tipik yapıları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: İyon değiştirici reçinelerden (a) katyon değişimi (b) anyon değişimi

Katyon değiştirici reçine olarak en yaygın Dowex 50 ve Amberlit IR-120 reçineleri, anyon değiştirici reçine olarak da Dowex 1 veya 2 ve IRA-400 kullanılır. Çizelge 4.1'de iyon değiştirici reğinelerin yaygın kullanılan bazı türleri verilmiştir (Miller, 1975).

Çizelge 4.1: Yaygın kullanılan iyon değiştirici reçineler

Reğinelerin Ticari Adı	Fonksiyonel Gruplar ve Özellikleri			
	Kasyon, Güçlü Asidik	Kasyon, Zayıf Asidik	Anyon, Güçlü Bazik	Anyon, Zayıf Bazik
	-SO <sub>3</sub> H	-CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>	R <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -HCl <sup>-</sup>
Dowex	50W	-	1	3
Duolite	C-20	CC-3	A-101	A-2
Amberlite	IR-120	IRC-50	IRA-400	IR-45
Permutit	Q-100	Q-210	S-100	S-500

Çalışmamızda da kullanılan iyon değiştirici reçine olan Dowex reçinesinin bazı uygulamaları Çizelge 4.2’de verilmiştir (Braitwaite ve Smith, 1985).



Çizelge 4.2: Dowex reçinesi ile yapılan inorganik ve organik ayırmalar

Ayrılan Türler	İyon Değişirici	Metot
Lantanitler	Dowex-1x10, nitrat formunda, 325 mesh	LiNO <sub>3</sub> çözeltisi ile basamaklı ve gradient elüsyon
Aktinitler	Dowex 50 amonyum formunda	Amonyum laktat veya amonyum $\alpha$ -hidroksi izobütat ile elüsyon
Aktinitlerden Lantanitler	Dowex-1x8	0,1 M HCl içerisinde 10 M LiCl kullanılarak elüsyon
Ca, Al, Fe	Dowex 2 sitrat formunda	Su, derişik HCl, seyreltik HCl ile basamaklı elüsyon
Ca, Sr, Ba, Ce	Dowex 50x8	Amonyum $\alpha$ -hidroksi izobütat ile basamaklı elüsyon
Zr, Hf	Dowex 1x8	%3,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile elüsyon
Zr, Ti, Nb, Ta, W, Mo	Dowex 1x8 200-400 mesh	HCl, okzalik asit, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , sitrik asit ve amonyum sitrat karışımıyla basamaklı elüsyon
Çoğu metal iyon karışımı	Dowex 50Wx8 100-200 mesh	HCl veya HNO <sub>3</sub> 'i izleyen seyreltik HF ile basamaklı elüsyon
Amino asitler	Dowex 50-X4	Sitrat veya sitrat asetat tamponlarıyla basamaklı elüsyon
Fosfat esterleri	Dowex-1x2, 200-400 mesh, klorür ya da format formunda	pH gradient elüsyon (HCl)
Klorofenoller	Dowex-2x8,200-400 mesh,asetat formunda	Gradient elüsyon, etanolde asetik asit

Ayrıca yukarıdaki uygulamaların dışında son yıllarda Dowex reçinesiyle yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Akseli ve Sungur, elüent olarak sodyum trimetafosfat kullanarak 200-400 mesh boyutlarında, güçlü bazik anyon değişirici Dowex-2x8 reçinesiyle nadir toprak elementlerinin ve Toryumun ayırımı yapmışlar ve tayin etmişlerdir (2000).

Zhang ve Frankenberger Jr anyon değiştirici reçine olarak Dowex-1x10 kullanarak iyon değiştirme kromatografisi ile bitki suyu ekstraktlarında Se türlemesi yapmışlar ve bitki ekstraktlarında Se bileşiklerinin derişimlerinin beirlenmesinde hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır (2001).

Diniz ve arkadaşları, mangan çözeltilerinden seçimli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda şelatlaştırıcı reçine olarak Dowex M-4195 kullanmışlar ve basamaklı elüsyon yapmışlardır. Reçineden ilk olarak Fe, Ni ve Co'ın elüe edilmesinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu'ın tamamının elüe edilmesinde ise amonyum hidroksit kullanmışlardır (2004).

Rojas ve arkadaşları 1,5-bis(2-piridil)-3-3-sülfo fenil metilen tiyokarbano hidrazid yüklenmiş anyon değiştirici Dowex-1x8 reçinesi üzerinde Rodyum'u on-line önderiştirmişler ve çevresel örneklere Rodyum tayini yapmışlardır (2004).

Sweileh ve M.El-Nemma, demir matriksinde Zn'nun alevli AAS ile tayini için akışa enjeksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. 213,859 nm de Fe'in spektral çizgi girişimi Dowex-1x8 güçlü anyon değiştirici reçine dolgulu mikro kolon kullanılarak on-line ayırmayla elimine etmişlerdir. Çalışmada çoğu Fe-kloro kompleksleri kolonda tutunmadan geçerken, Zn-kloro kompleksleri 2 M HCl çözeltisinden alıkonmuştur (2004).

Ruszczyńska ve arkadaşları, çay yapraklarında alüminyum türlerinin fraksiyonlanması için iyon değiştirici reğinelerle mikro kolon kullanmışlardır. Siyah çay yapraklarındaki Al'u GFAAS ile tayin etmişler ve alüminyumun fraksiyonlanması için kation değiştirici reğine Dowex HCR-S, şelatlaştırıcı reğine Chelex 100 ve anyon değiştirici reğine AG MP 1'in performanslarını araştırmışlardır (2004).

Chaurasia ve arkadaşları, Dowex-1'in oksalat formu ile içilebilir su örneğinde Cr(III)'den Cr(VI)'nın ayrılması ve önderiştirilmesi için çalışma yapmışlardır. Reğinenin Cr(III) varlığında seçici olarak Cr(VI)'yı absorpladığı bulunmuştur. Çalışmada adsorplanan Cr(VI) 0,8 M HNO<sub>3</sub> ile elüe edilmiştir ve içilebilir su örneğinde Cr(VI) elektrotermal AAS ile tayin edilmiştir (2005).

## BEŞİNCİ BÖLÜM DENEL BÖLÜM

### 5.1 Ölçüm Sistemleri

#### 5.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada arsenik tayini için Perkin Elmer Model AAS 700 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Elektrotermal atomlaştırıcı olarak grafit fırın kullanılmıştır. Grafit fırın ticari kaplamasız olup, firma Part No: B0070699 Lot.No: 00/63031870'dir.

Işın kaynağı olarak başlangıçta arsenik oyuk katot lambası kullanılmıştır. GFAAS'de arsenik ölçümleri 193,7 nm'de 2 nm yarık genişliği kullanılarak yapılmıştır. Çalışmaların son bölümlerinde ölçümler elektrotsuz boşalım lambası (EDL) ile gerçekleştirilmiştir. Sürükleyici gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. GFAAS'de ticari grafit fırın ile arsenik tayinleri için kullanılan, sulu ortamda aletin el kitabında önerilen sıcaklık-zaman programı Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

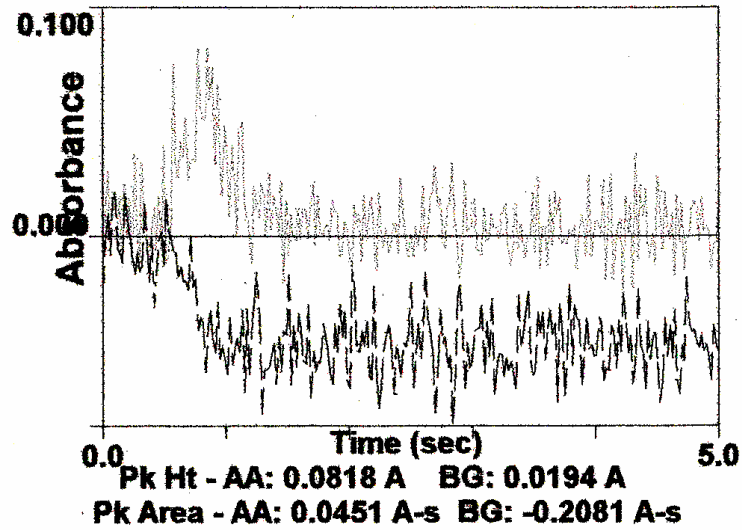
Çizelge 5.1: GFAAS ile As tayininde kullanılan çalışma koşulları

Basamak	Sıcaklık, °C	Ulaşma Süresi, s	Tutma Süresi, s	Gaz Akışı, mL/dak	Gaz tipi
1	100	5	20	250	Normal
2	140	15	15	250	Normal
3	1300	10	20	250	Normal
4	2300	0	5	250	Normal
5	2600	1	3	250	Normal

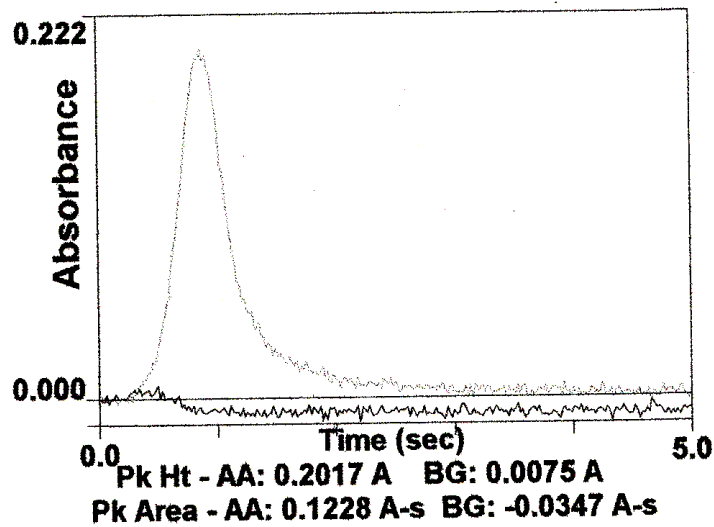
Yapılan deneylerde çalışılan her bir farklı ortam için ön işlem ve atomlaşma sıcaklık taramaları yapılmış ve Çizelge 5.1'de verilen çalışma koşullarında 3. ve 4. basamaktaki

sıcaklık değerleri deneysel olarak bulunan değerler ile değiştirilmiştir. Ölçümlerin çoğunda cihazın otomatik örnekleyicisi kullanılmakla beraber bazı ölçümlerde Labart marka pipet kullanılarak 20 µL örnek enjekte edilmiştir.

Tezin sonlarına doğru alınabilen EDL lambası ile de ölçümler yapılmıştır. Deriştirme yönteminin optimizasyondan sonraki geri kazanma değerleri EDL ile yapılan tekrar deneylerle de doğrulanmıştır. Ayrıca uygulamalarda EDL ile gerçekleştirilmiştir. OKL ve EDL lambası ile alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çünkü her iki lamba ile alınan sinyallerin şekli ve büyüklükleri birbirinden oldukça farklıdır (Şekil 5.1-Şekil 5.2).



Şekil 5.1: GFAAS'de oyuk katot lamba ile alınan arsenik spektrumu



Şekil 5.2: GFAAS'de elektrotsuz boşalım lambası ile alınan arsenik spektrumu

### 5.1.2 pHmetre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Crison GLP 22 ve WTW 720 marka pH metreler kullanılmıştır.

### 5.1.3 Analitik Terazî

Tartımlar OHAUS ve PRECISA marka  $\pm 0.0001$  g duyarlıktaki analitik teraziler ile yapılmıştır.

## 5.2 Materyaller

### 5.2.1 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında daima yüksek saflıkta su kullanılmıştır. Yüksek saflıkta su Human Power I<sup>plus</sup> marka saf su cihazından alınmıştır.

Kullanılan HCl, HNO<sub>3</sub> ve Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O Merck'den satın alınmış olup, analitik saflıktadırlar.

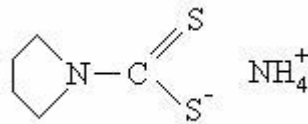
Arsenik(III) stok çözeltisi 1000 µg/L olarak hazırlanmıştır. Bunun için 0,0660 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartılıp 1 mL 1 M NaOH ile çözülüp hacim %1'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Arsenik(V) stok çözeltisi 0,03885 g As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> g tartılıp %1 (v/v)'lik HCl içerisinde çözülüp hacmin %1(v/v)'lik HCl ile 25 mL'ye tamamlanmasıyla 1000 µg/L olarak hazırlanmıştır.

Daha seyreltik arsenik çözeltileri, bu stok çözeltilerden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) çözeltisi, Merck'den alınan reaktiften % 0,1(w/v)'lik olarak su kullanımıyla hazırlanmıştır. Çözelti günlük taze olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Ditiyokarbamatlar, e<sup>-</sup> verici kükürt atomları içeren bileşiklerdir. Ditiyokarbamatlar suda az çözünür kükürtlü bileşikler oluşturmak üzere metal iyonları ile reaksiyona girerler. Sulu çözeltide yavaşça parçalanırken, asidik çözeltide hızla parçalanırlar. Ditiyokarbamatlar arasında en yaygın kullanılanı ve tezimizde de kullandığımız amonyum pirolidinditiyokarbamatın formülü aşağıdaki gibi gösterilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Amonyum pirolidinditiyokarbamatın yapısı

Palladyum çözeltisi Sigma'dan alınan Palladyum (II) Nitrat'tan 0,0108 g tartılıp üzerine 100 µL 0,1 M HNO<sub>3</sub> ilave edilip hacmin suyla 5 mL'ye tamamlanmasıyla 1000 µg/L olarak hazırlanmıştır.

Nikel çözeltisi Merck'den alınan Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'dan 0,9906 g tartılıp hacmin suyla 10 mL'ye tamamlanmasıyla 20 g/L olarak hazırlanmıştır.

Iridyum çözeltisi ALFA'dan alınan %20 HCl içerisinde hazırlanmış olan 1000 µg/L'lik AAS standardından seyreltilerek 100 µg/L olacak şekilde hazırlanmıştır.

## 4.3 Yöntem Geliştirme

### 4.3.1 GFAAS ile Arsenik Tayini

Arsenik tayini uçuculuğu nedeniyle alevli atomlaştırıcı yerine sıcaklık kontrolünün daha iyi sağlandığı grafit fırınlı AAS ile gerçekleştirilmiştir. Deriştirme işleminden

sonra elde edilen çözeltilerdeki arsenik türleri GFAAS ile tayin edilmiştir. Bu yüzden deriştirme işleminden önce GFAAS ile arsenik tayini için optimum koşullar araştırılmıştır.

Başlangıçta yöntemin optimizasyonu için önce ticari grafit fırın ile sulu ortamda aletin el kitabında önerilen Çizelge 5.1'deki çalışma koşulları kullanılmıştır. Sinyaller pik alanı ve pik yüksekliği olarak ölçülmüştür.

Grafit fırınlı AAS ile arsenik tayininde, arseniğin uçucu olması nedeniyle matriks düzenleyici gerektirmektedir. Bu amaçla, nikel, palladyum ve iridyum etkisi incelenmiştir. Bunun için uygun ve artan derişimde nikel, paladyum veya iridyum içeren sabit arsenik derişimli çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 20 µL grafit fırına enjekte edilmiştir.

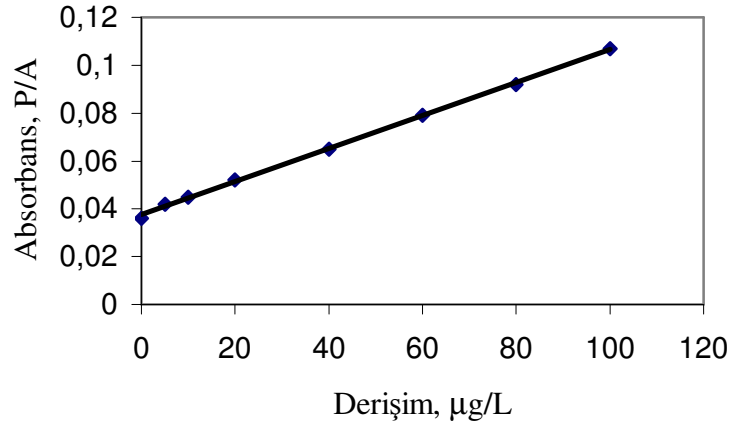
Tayinler, Çizelge 5.1'de verilen cihazın el kitabındaki çalışma koşullarında kalibrasyon eğrileri hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.2'de 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>'lü ortamda As(III) ve As (V) için kalibrasyon verileri verilmiştir.

Çizelge 5.2: 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>'lü ortamda As(III) ve As(V) için kalibrasyon verileri

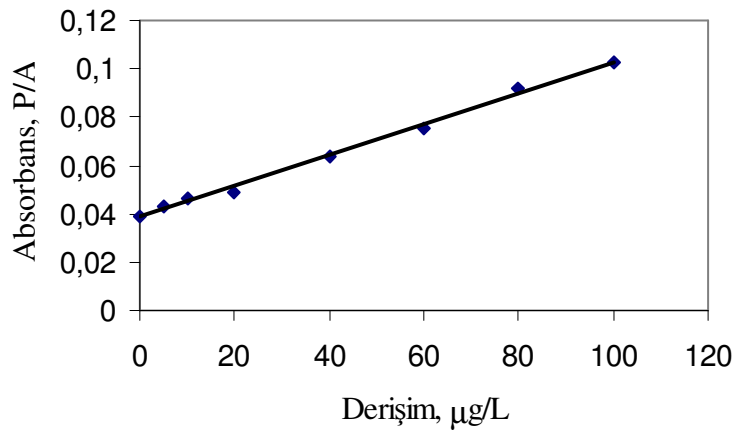
Derişim, µg/L	Arsenik (III)		Arsenik(V)	
	Pik Alanı P/A	Pik Yüksekliği P/H	Pik Alanı P/A	Pik Yüksekliği P/H
0	0,036	0,004	0,039	0,005
5	0,042	0,007	0,043	0,007
10	0,045	0,009	0,046	0,003
20	0,052	0,015	0,049	0,012
40	0,065	0,028	0,064	0,021
60	0,079	0,042	0,075	0,037
80	0,092	0,056	0,092	0,055
100	0,107	0,067	0,103	0,067
200	0,139	0,111	0,147	0,115
300	0,154	0,141	0,172	

Bu verilere göre pik alanları dikkate alındığında As(III) ve As(V)'in her ikisi de 100 µg/L'ye kadar lineerdir. P/A a göre R<sup>2</sup> değerleri As(III) ve As(V) için sırasıyla 0,9989 ve 0,9957 olarak hesaplanmıştır. Doğru formülleri, As(III) için  $y = 0,0007x + 0,0376$ ;

As(V) için  $y = 0,0006x + 0,0385$  şeklindedir. Doğruların grafiksel gösterimleri Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.4: Arsenik(III)'ün 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda kalibrasyon doğrusu



Şekil 5.5: Arsenik(V)'in 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda kalibrasyon doğrusu

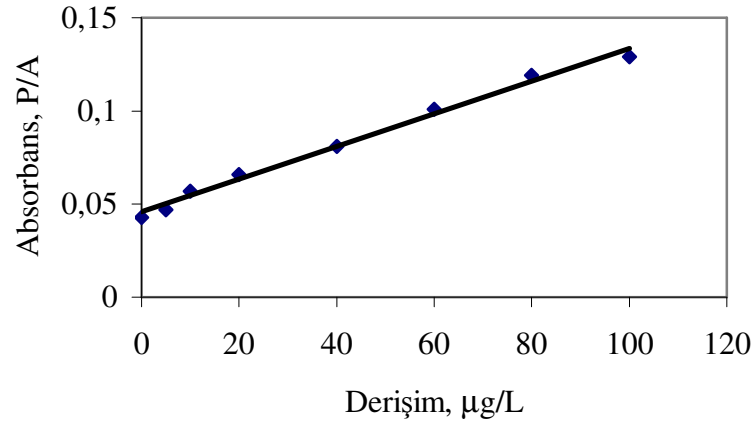
Aynı çalışma koşullarında 0,1 mol/L HCl’li ortamda As(III) ve As(V) için kalibrasyon eğrileri türetilmiş ve veriler Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3’deki verilere bakıldığında pik alanı ve pik yüksekliğine göre As(III) 100 µg/L’ye kadar lineerdir. P/A’na göre gerçekleştirilen kalibrasyon doğrusu için  $R^2$  değeri Arsenik(III) için 0,9911, Arsenik(V) için 0,9906 olarak hesaplanmıştır. Doğru formülleri, As(III) için  $y = 0,0009x + 0,0458$ ; As(V) için  $y = 0,0008x + 0,033$  şeklindedir. Doğruların grafiksel gösterimleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

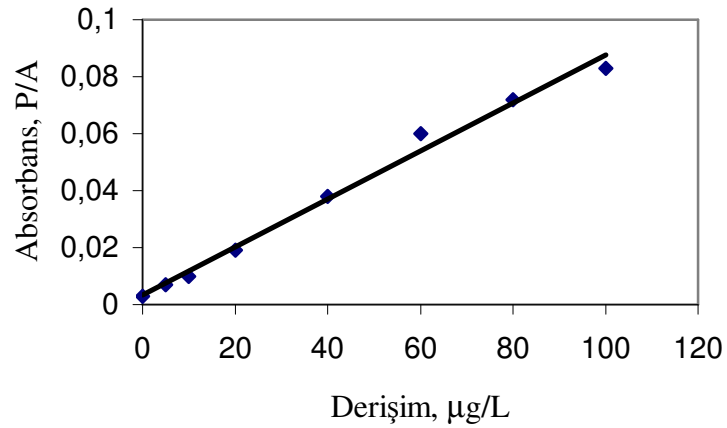


Çizelge 5.3: 0,1 mol/ L HCl'li ortamda As(III) ve As(V) için kalibrasyon verileri

Derişim, $\mu\text{g/L}$	Arsenik (III)		Arsenik(V)	
	Pik Alanı P/A	Pik Yüksekliği P/H	Pik Alanı P/A	Pik Yüksekliği P/H
0	0,043	0,041	0,003	0,016
5	0,047	0,045	0,007	0,016
10	0,057	0,036	0,010	0,023
20	0,066	0,047	0,019	0,021
40	0,081	0,062	0,038	0,059
60	0,101	0,072	0,060	0,053
80	0,119	0,076	0,072	0,049
100	0,129	0,073	0,083	0,039
200	0,178	0,098	0,137	0,063
300	0,188	0,103	0,176	0,067



Şekil 5.6: Arsenik(III)'ün 0,1 mol/L HCl'li ortamda kalibrasyon doğrusu

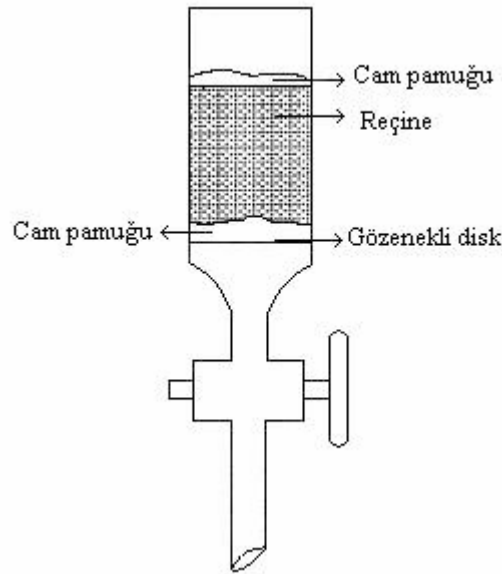


Şekil 5.7: Arsenik(V)'in 0,1 mol/L HCl'li ortamda kalibrasyon doğrusu

### 5.3.2 Katı Faz Özütleme ile Arsenik Deriştirilmesi

#### 5.3.2.1 Deriştirme Kolonu ve Hazırlanması

Sulu çözeltilerdeki arsenik iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrıştırılması işleminde, 10 cm yüksekliğinde 1 cm iç çapında pyreks camdan yapılmış Şekil 5.8'de gösterilen mini kolon kullanılmıştır.

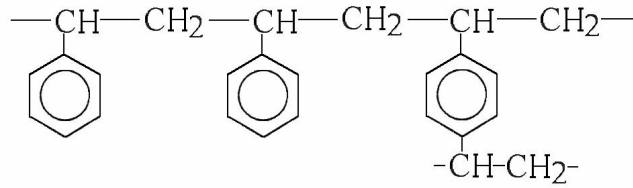


Şekil 5.8: Deriştirme kolonu

Sulu çözeltilerden inorganik arsenik türlerinin deriştirilmesi amacıyla mini kolonun hazırlanmasında 3 farklı reçine ile çalışılmış, en iyi sonuçların elde edildiği reçine dolgulu kolonla çalışmalar sürdürülmüştür. Adsorpsiyon reçinesi olarak Chromosorb-105, Amberlite XAD-4 reçineleri ile anyonik reçine olarak da Dowex-1x16 reçinesi kullanılmıştır.

Chromosorb-105 reçinesi, poliaromatik, kısmen polar, 600-700 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip, ortalama gözenek çapı 0,04-0,06 µm olan, divinilbenzen olarak adlandırılan çarpaz bağlı reaktif içeren poli-aromatik, hidrofobik bir reçinedir. Chromosorb-105 adsorbsiyon reçinesi Sigmadan satın alınmıştır.

Amberlite XAD-4 reçinesi, polistiren divinilbenzen kopolimeri olan, aromatik karakterde, oldukça hidrofobik, iyon değiştirme kapasitesi hiç olmayan adsorplayıcı bir reçinedir. 784 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olan XAD-4 reçinesi 20-60 mesh boyutlarındadır. Şekil 5.9’da polistiren divinilbenzen kopolimerinin iskelet yapısı verilmiştir. Amberlite XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çarpraz bağlı kopolimerlerdir.

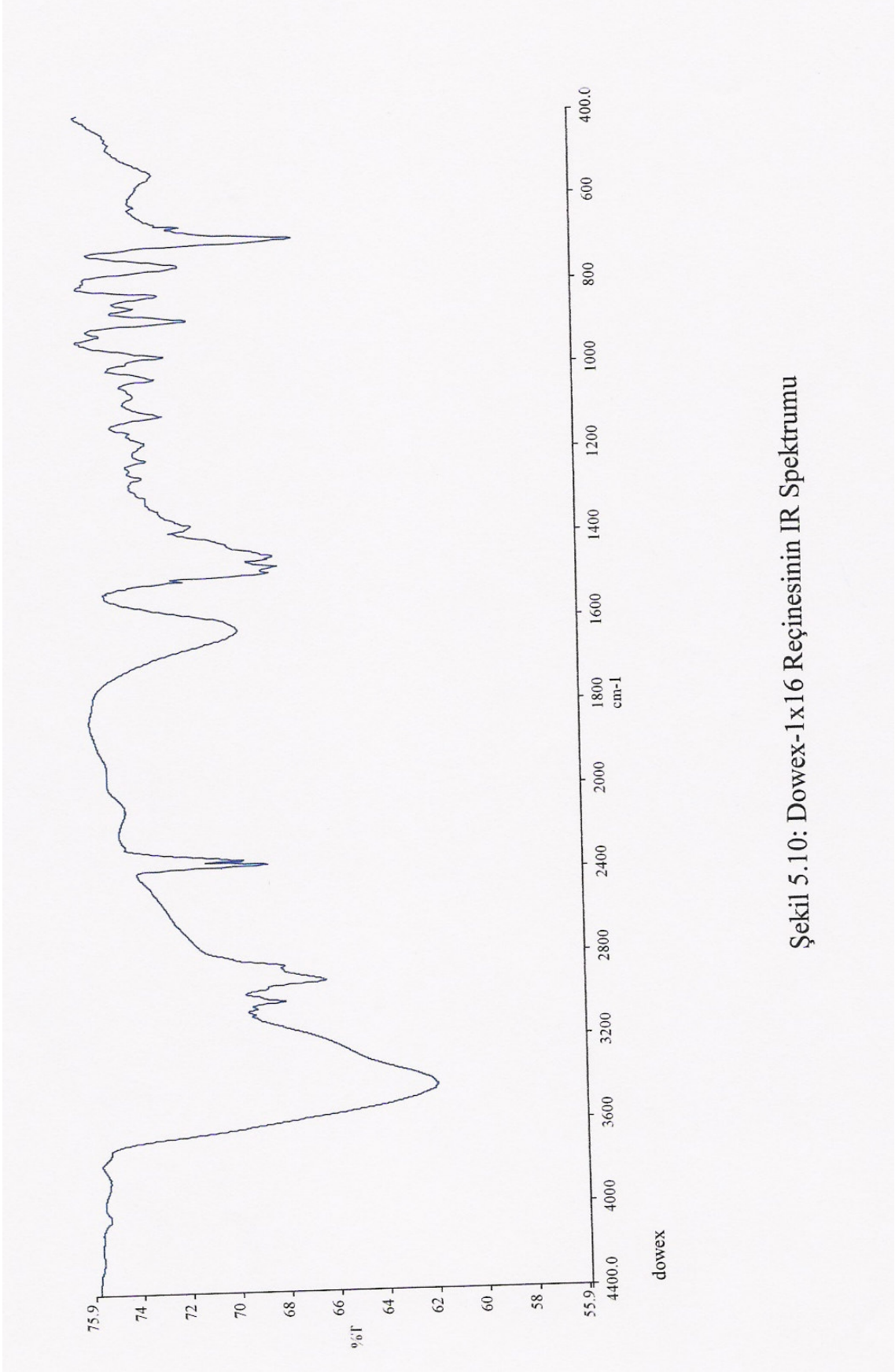


Şekil 5.9: Polistirendivinilbenzen kopolimeri

Dowex-1x16 reçinesi anyon değiştirici kuvvetli bazik reçinedir ve Cl formunda bulunmaktadır. Dowex-1x16 200-400 mesh boyutlarındadır. Deneylerde ticari boyutu ile kullanılmıştır.

Dowex-1x16 reçinesinin IR spektrumu Şekil 5.10’da verilmiştir. IR spektrumunda 3500 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik sudan kaynaklanan –OH grubuna aittir. 2990-2855 cm<sup>-1</sup> ve 1485-1415 cm<sup>-1</sup> aralığında görölen pikler alkil gruplarının vermiş oldukları piklerdir. 1600 cm<sup>-1</sup> civarında görölen pik aromatiklik pikidir. Spektrumda 2400 cm<sup>-1</sup> civarında görölen şiddetli pikler ise tersiyer amin gruplarına ait piklerdir.

Kullanılacak reçine su ile süspansiyon haline getirilerek kolona yaklaşık 500 mg olarak doldurulmuştur (Chromosorb reçinesi kullanılmadan önce etüvde 100°C’de bir saat kurutulduktan sonra kolona doldurulmuştur). Daha sonra olası kirlilikleri uzaklaştırmak için kolondaki Chromosorb-105 ve Amberlite XAD-4 reçineleri sırasıyla su ve aseton ile Dowex-1x16 reçinesi ise su ve 2 mol/L HCl ile yıkanmıştır. Kolon kullanımdan önce matriks çözeltileri ile ön koşullandırma yapılmıştır. Kolon kullanılmadığı zamanlarda kolondaki reçine su içerisinde bırakıldı ve ağzı kapatıldı.



Şekil 5.10: Dowex-1x16 Reçinesinin IR Spektrumu

### 5.3.2.2 Arsenik Deriştirme İşlemi

Katı faz ekstraksiyonu ile inorganik arsenik türlemesi için adsorpsiyon ve iyon değiştirici reĉinelerle dolgulu kolon tekniğinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Arseniğin kolonda alıkonmasına pH, elüent türü ve derişimi, elüent hacmi, örnek hacmi, yabancı iyon gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Kolon yardımıyla analitin deriştirilmesinde, kolonda As(III) ve As(V)'in maksimum alıkonması için uygun koşulların belirlenmesinde, yüksek duyarlılık aranmamıştır. Bu yüzden referans çözeltisi ile eluentteki arsenik sinyalleri karşılaştırılmıştır.

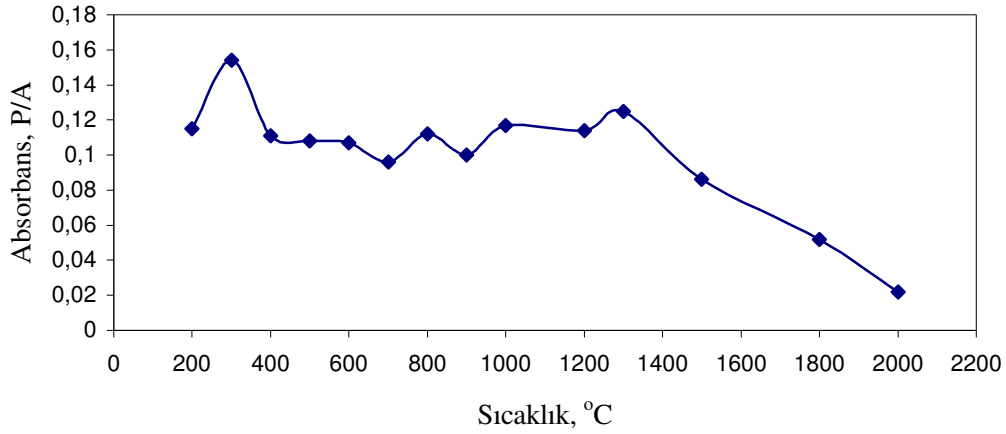
Ayrıca tayin edilecek su örneklerinde bulunabilecek muhtemel matriks iyonlarının ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$ ) etkisi incelenmiştir.

## 5.4 Deneysel Bulgular

### 5.4.1 GFAAS ile Arsenik Tayinindeki Bulgular

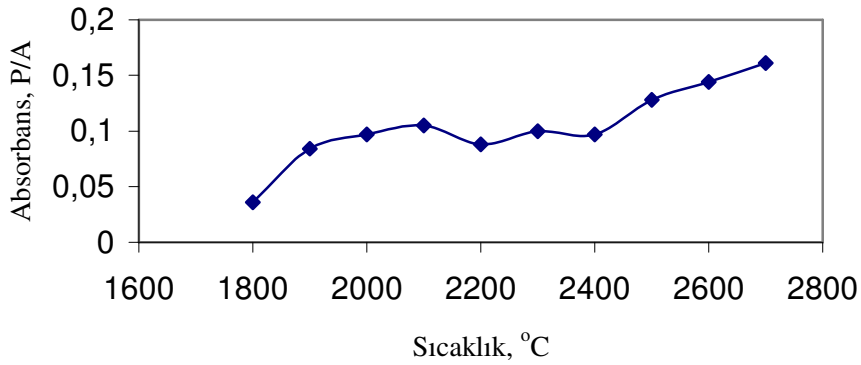
#### 5.4.1.1 Arseniğin Önişlem ve Atomlaşma Sıcaklık Eğrileri

GFAAS ile tayinlerde her analit için çalışma çözeltilerinin matrikslerine bağlı olarak önişlem ve atomlaşma sıcaklık eğrilerinin türetilmesi duyarlı bir tayin için gereklidir. Bu tez çalışmasında, deriştirme işlemi sonrası arseniğin  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$ 'li ortamda toplanacağı öngörölmüştür. Bundan dolayı çalışmaya arsenik tayini için, önişlem ve atomlaşma sıcaklık eğrilerinin hazırlanmasında ortam olarak 0,25 mol/L  $\text{HNO}_3$  çözeltisi seçilerek başlandı ve 20  $\mu\text{g/L}$  As(III) çözeltisi ile önişlem sıcaklık eğrisi oluşturuldu (şekil 5.11).



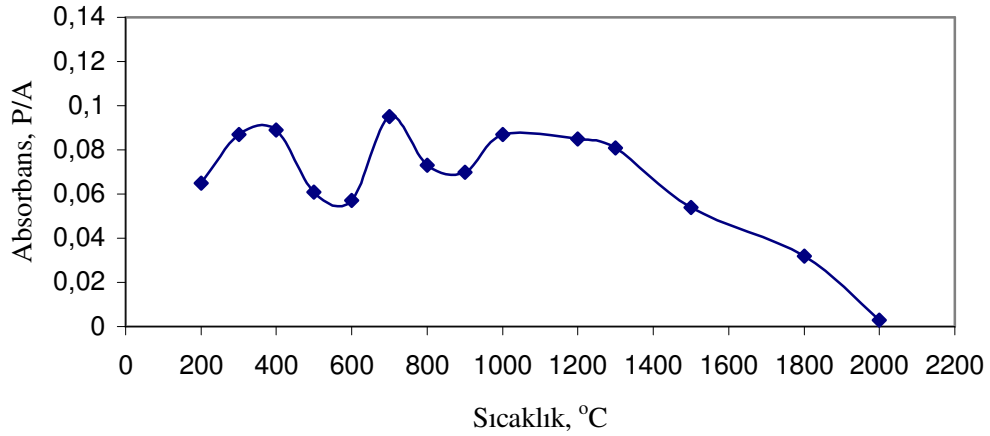
Şekil 5.11: 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda arseniğin 2300°C atomlaşma sıcaklığında önişlem sıcaklık eğrisi

Şekil 5.11'de 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda As(III) kayıplarının 1300°C'dan itibaren başladığı görülmektedir. Bu durumda maksimum önişlem sıcaklığı 1300°C olarak belirlenmiştir. Buna göre aynı çözelti ortamında kayıpların başladığı sıcaklığın 100°C altındaki 1200°C'da atomlaşma eğrisi türetilmiştir (Şekil 5.12).



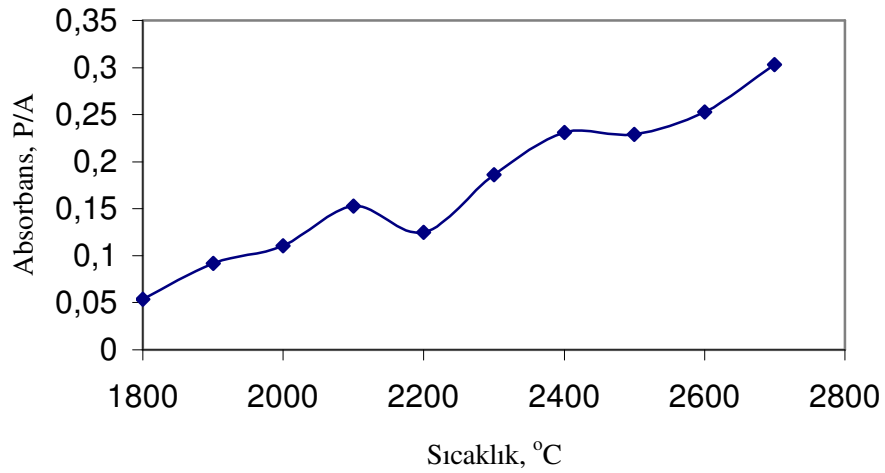
Şekil 5.12: 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda arseniğin 1200°C önişlem sıcaklığında atomlaşma sıcaklık eğrisi

Önişlem sıcaklık eğrisi 0,1 mol/L HCl ile hazırlanan 20 µg/L Arsenik(III) çözeltisi için de hazırlanmıştır (Şekil 5.13).



Şekil 5.13: 0,1 mol/L HCl'li ortamda arseniğin 2300°C atomlaşma sıcaklığında önişlem sıcaklık eğrisi

Şekil 5.13'den 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) için de elde edilen maksimum önişlem sıcaklığının 1200°C olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre aynı ortamda atomlaşma eğrisi türetilmiştir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: 0,1 mol/L HCl'li ortamda arseniğin 1200°C önişlem sıcaklığında atomlaşma sıcaklık eğrisi

Şekil 5.11'de 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'lü ortamda As(III) kayıpları 1300°C'dan itibaren başlamıştır. Bu durumda uygun önişlem sıcaklığı olarak 1200°C alınmıştır. Şekil 5.13'ten de 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) için de elde edilen maksimum önişlem

sıcaklığının 1200°C olduğu anlaşılmaktadır. İki eğrinin karşılaştırılmasından nitrik asitli ortamda elde edilen sinyallerin artan sıcaklığa göre bağıl olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Üstelik HNO<sub>3</sub>'lü ortamda daha yüksek absorbans değerleri elde edilmiştir. Her iki asitli ortamda oluşturulan atomlaşma sıcaklık eğrilerinin verildiği Şekil 5.12 ve 5.14'ten de As(III) için atomlaşma sıcaklıkları HNO<sub>3</sub>'lü ortamda 2000°C'dan 2400°C'a kadar hemen hemen sabit kalırken 2400°C'dan sonra yükselme; HCl'li ortamda da As(III) için atomlaşma sıcaklığı 2400°C ile 2600°C arasında sabit kalırken 2600°C'dan sonra hafifçe yükselme göstermektedir.

#### 5.4.1.2 Arsenik Absorbansına Matris Düzenleyici Etkisi

Kaynaklara göre GFAAS ile arsenik tayininde matris düzenleyici olarak en çok Ni kullanılmaktadır. Bu amaçla 40 µg/L As (20 µL enjeksiyon içerisinde 0,8 ng As) sinyallerine 2000-24000 ng Ni (enjeksiyon hacmi içerisindeki miktarlar) aralığında artan Ni miktarının etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.4.a ve 5.4.b'de verilmiştir.

Çizelge 5.4.a: 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine nitrat tuzu olarak nikel etkisi (Önişlem:1300°C; Atomlaşma:2300°C)

Ni <sup>2+</sup> miktarı, ng	Arsenik(III)	
	Pik Alanı (P/A)	Pik Yüksekliği (P/H)
0	0,038	0,068
2000	0,044	0,072
4000	0,040	0,076
8000	0,040	0,082
16000	0,033	0,068
24000	0,018	0,058

Çizelge 5.4.a'dan elde edilen sonuçlara göre sinyallerde artış olmadığından ve nedeninin artan matris etkisi olabileceği düşünüldüğünden Ni miktarı azaltılarak 400-8000 ng Ni aralığında nikel etkisi tekrar incelenmiştir ve elde edilen değerler Çizelge 5.4.b'de verilmiştir.



Çizelge 5.4.b: 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine nitrat tuzu olarak nikel etkisi

Ni <sup>2+</sup> miktarı, ng	Arsenik(III)	
	Pik Alanı (P/A)	Pik Yüksekliği (P/H)
0	0,037	0,060
400	0,033	0,062
800	0,034	0,068
1200	0,035	0,065
2000	0,035	0,064
4000	0,034	0,065
8000	0,030	0,062

Deneyler sonucunda elde edilen bu verilere göre 8000 ng Ni derişimine kadar ortama nikel ilave edildiğinde sinyallerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak 8000 ng Ni miktarından sonra As sinyallerinde azalma başlamaktadır. Bu sinyal azalmasının artan matriks etkisi veya oluşan Ni-As bileşiminin aşırı nikel matriksi içinde hapsolmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Matriks düzenleyici olarak palladyum etkisi de incelendi. Palladyum nitrat tuzu olarak kullanıldı. HNO<sub>3</sub> ortamdaki 40 µg/L As (20 µL enjeksiyon içerisinde 0,8 ng As) sinyallerine 0-20000 ng Pd aralığında artan Pd miktarının etkisi incelenmiştir. Arseniğin absorbensı üzerindeki artan Pd miktarının etkisi Çizelge 5.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5: 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine palladyum etkisi  
(Önişlem:1300°C; Atomlaşma:2300°C)

Pd <sup>2+</sup> miktarı, ng	Arsenik(III)	
	Pik Alanı (P/A)	Pik Yüksekliği (P/H)
0	0,035	0,060
200	0,028	0,058
400	0,024	0,061
500	0,025	0,057
1000	0,027	0,064
5000	0,026	0,066
10000	0,013	0,058
15000	0,012	0,051
20000	0,011	0,050

Çizelge 5.5'deki sonuçlara göre ortama palladyum ilave edildiğinde arsenik sinyallerinde azalma olmuştur. Önce 200 ng Pd ilavesiyle yaklaşık % 20'lik bir azalma bulunmuştur. 200 ng'dan 5000 ng Pd miktarına kadar herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak 5000 ng Pd miktarından sonra sinyallerde % 70'ye varan bir azalma gözlenmiştir.

Çalışmada Ni ve Pd dışında matriks düzenleyici olarak iridyum da denenmiştir ve 2 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda 40µg/L As sinyallerine etkisi araştırılmıştır. 10-50 ng Ir aralığında artan Ir miktarının etkisine bakılmış ve sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6: 2 mol/L HNO<sub>3</sub> ortamındaki As(III) tayinine iridyum etkisi

(Önişlem:1300°C; Atomlaşma:2300°C)

Ir miktarı, ng	Arsenik(III)	
	Pik Alanı (P/A)	Pik Yüksekliği (P/H)
0	0,040	0,085
10	0,039	0,088
20	0,041	0,089
50	0,038	0,097

Çizelge 5.6'dan artan Ir miktarlarına bağlı olarak As sinyallerinde herhangi bir artış gözlenmemiştir. Bu nedenle 50-500 ng aralığında Ir etkisi tekrar incelenmiş ve sinyallerde önemli bir artış olmadığı gözlenmiştir. 5000 ng Ir ilavesi de incelenmiş fakat matriks düzenleyici olarak Ir'un, 2 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamdaki As sinyalleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Nitrik asitli ortamda hazırlanan çözeltilerdeki As(III) sinyallerine iridyumun etkisi olmadığından, matriks modifier olarak Ir'un, 2 mol/L HCl ortamında hazırlanan çözeltilerdeki As(III) sinyallerine etkisi araştırılmıştır. 0-2000 ng aralığında artan miktarda Ir etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7 incelendiğinde hem 2 mol/L HNO<sub>3</sub> hem de 2 mol/L HCl ortamındaki As(III)'ün sinyalleri üzerinde Ir'un önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.7: 2 mol/L HCl ortamındaki As(III) tayinine iridyum etkisi  
(Önişlem:1300°C; Atomlaşma:2300°C)

Ir miktarı, ng	Arsenik(III)	
	Pik Alanı (P/A)	Pik Yüksekliği (P/H)
0	0,040	0,081
10	0,041	0,086
20	0,040	0,080
200	0,044	0,099
2000	0,038	0,077

#### 5.4.2 Deriştirme Yöntemi Sonuçları

##### 5.4.2.1 Chromosorb 105 Dolgulu Kolon ile As(III)'ün Deriştirilmesi

Chromosorb 105 reçinesi adsorpsiyon reçinesi olup, hidrofob türlerin tutunması ile analit deriştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle iyonik formda olan As(III), APDC ile kompleksleştirilerek kolondan geçirilerek tutulmaya çalışıldı. Tutunmaya pH etkilidir. Bu nedenle APDC kompleksi halinde As(III)'ün kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi incelenmiştir. Bunun için çalışmada 40 µg/L As içeren çözeltiye çalışılacak derişim için stok 5 mol/L HCl çözeltisinden gerekli miktarda eklenip örnek hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine %0,1'lik taze hazırlanmış APDC çözeltisinden 600 µL ilave edilerek çözelti Chromosorb 105 dolgulu kolondan geçirilmiş ve 10 mL asetonla elüe edilmiştir. Sonrasında aseton buharlaştırılıp numune hacmi 0,1 mol/L HCl çözeltisi ile 5 mL'ye tamamlanmış ve GFAAS'de fırına 20µL enjekte edilmiştir. Geri kazanma değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8: As(III)-APDC kompleksinin Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi

HCl derişimi, mol/L	Geri kazanım*, %R
0,01	47
0,1	49
1	45
2	47

\*Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

Çizelge 5.8'deki verilere göre As(III) için % 50'ye yakın kazanma değerleri elde edilmiştir. Bu çalışma As(III) ve As(V) için tekrarlandığında geri kazanma değerlerinde önemli bir artış olmamıştır. Artış miktarı yaklaşık % 10 büyüklüğündedir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9: Chromosorb 105 dolgulu kolonda As(III) ve As(V)'in alıkonma verimi üzerinde HCl derişiminin etkisi

HCl Derişimi, mol/L	Arsenik(III), %R*	Arsenik(V), %R*
0,1	58	53
1	56	52
2	55	52

\*Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

Asit yerine farklı tampon çözeltiler kullanılarak da deneyler tekrarlanmıştır. Belirli pH'ya tamponlanan çözeltilerden As(III) ve As(V)'in alıkonulması incelemiş ve bulunan veriler Çizelge 5.10'da gösterilmiştir. Her iki analit için de pH 2-8 aralığında elde edilen geri kazanma verimleri % 50'nin altındadır. Ancak Çizelge 5.9'daki verilere göre HCl çözeltilerinden geri kazanma değerleri ise % 50'nin biraz üzerindedir.

Çizelge 5.10: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına pH etkisi  
(As derişimi: 40 µg/L, % 0.1 APDC çözeltisi hacmi:1 mL , N:3)

pH	As(III)-APDC, %R*	As(V)-APDC , %R*
2	50	46
4	35	35
6	35	40
8	46	43

\*Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

APDC miktarının As(III)'ün alıkonma verimi üzerindeki etkisi de incelenmiştir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tamponu ile pH 2 yapılarak 3'er paralel çalışılmış ve APDC miktarının önemli bir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir (Çizelge 5.11).

Çizelge 5.11: As(III)-APDC kompleksinin Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına APDC miktarının etkisi (As derişimi 40 µg/L)

APDC miktarı, mL	Arsenik(III) % R*
0	50
2	45
5	45
10	46

\*Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

Chromosorb 105 dolgulu kolonda APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Chromosorb 105 dolgulu kolonda alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi

As Derişimi, µg/L	As(III)-APDC % R*	As(V)-APDC % R*
40	36	37
80	25	24
100	23	26

Çizelge 5.12’den anlaşılacağı gibi As derişimi arttığında geri kazanım değerlerinde herhangi bir artış olmamıştır.

#### 5.4.2.2 Amberlite XAD-4 Dolgulu Kolon ile As(III)’ün Deriştirilmesi

APDC miktarı arttırılarak HCl derişiminin etkisi Chromosorb 105 reçinesinin yanısıra başka bir adsorplayıcı reçine olan Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak tekrarlanmıştır. %0,1(w/v) lik APDC çözeltilisinden 1 mL kullanılmıştır. As derişimi 40 µg/L olup örnek hacmi 25 mL’dir. Elüasyon çözeltilisi olarak aseton kullanılmıştır. Aseton buharlaştırıldıktan sonra numune 0,1 mol/L HCl ile 5 mL’ye tamamlanmış ve GFAAS’de tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi (N:3)

HCl Derişimi, mol/L	As(III)-APDC % R*	As(V)-APDC % R*
0,01	64	49
0,1	59	55
1	54	51
2	55	49

\*Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

Amberlite XAD-4 reçinesi Chromosorb 105 reçinesine göre daha büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen her iki kolonda da APDC yardımıyla As(III) ve As(V)'in alıkonmasında HCl derişiminin etkisi birbirine yakın olup geri kazanım yaklaşık % 55 civarındadır.

APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.14: APDC yardımıyla As(III) ve As(V) iyonlarının Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi

As Derişimi, µg/L	As(III)-APDC, % R*	As(V)-APDC, % R*
40	38	34
80	29	24
100	25	22

\* Pik yükseklikleri ile hesaplanmıştır.

#### 5.4.2.3 Dowex-1x16 Kolonu ile As(III) ve As(V)'in Deriştirilmesi

500 mg kuvvetli bazik Dowex-1x16 anyonik reçinesi ile dolgulandırılarak hazırlanan kolonda As(III)'ün alıkonma verimi farklı derişimdeki NaOH çözeltileriyle incelenmiştir. Çalışmada uygun derişimli 10 mL NaOH çözeltilisinde arsenik derişimi 40 µg/L olacak şekilde hazırlanmış ve bu çözeltili Dowex-1x16 reçinesi dolgulu kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan As(III) 5 mL 2 mol/L HCl çözeltilisi ile elüe

edilerek GFAAS'de fırına 20 µL enjektelerde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.15: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün alıkonmasına NaOH derişiminin etkisi (N:3)

NaOH derişimi, mol/L	%R, (P/H ya göre)
0	80
$1.10^{-3}$	94
$1.10^{-2}$	80
$1.10^{-1}$	82

NaOH derişiminin etkisi incelenirken artan NaOH derişimine bağı olarak zemin sinyallerinde büyük bir artış gözlenmiştir. Bundan dolayı çalışılan NaOH derişimlerinden  $1.10^{-3}$  mol/L esas alınmış ve bir sonraki çalışmada  $1.10^{-3}$  mol/L NaOH'den As(III) alıkonmuştur.

Çizelge 5.15'te elde edilen veriler için elüent olarak kullanılan 2 mol/L HCl çözeltisinden 5mL kullanılmıştır. Bu verilerin ışığında 2 mol/L HCl çözeltisinin hacminin As(III)'ün geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 5.16'da verilmiştir. Çalışmada As(III) derişimi 40 µg/L olup örnek hacmi 10 mL'dir.

Çizelge 5.16: Dowex-1x16 dolgulu kolonda  $1.10^{-3}$  mol/L NaOH çözeltisinden As(III)'ün geri kazanımına 2 mol/L HCl hacminin etkisi (N:3)

Elüent Hacmi, mL	%R (P/A ya göre)	%R (P/H ya göre)
2	99	98
5	100	104
10	104	96

Çizelge 5.16'dan As(III) için kantitatif geri kazanma değerlerinin 5 mL eluent hacmi ile elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlardan sonra HCl çözeltisinin derişiminin geri kazanma üzerine etkisi de incelenmiştir. Elüent olarak derişimi 0,1-2 mol/L aralığında değişen HCl çözeltilerinden 10 mL kullanılmıştır. Çalışmada As(III) derişimi 40 µg/L olup örnek hacmi 10 mL'dir. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün geri kazanımına HCl derişiminin etkisi (N:3)

Elüent (HCl) Derişimi, mol/L	%R (P/A ya göre)	%R (P/H ya göre)
0,1	103	100
0,5	97	94
1	90	98
2	105	103

Elde edilen bu sonuçlara göre 0,1 ile 2 mol/L HCl derişim aralığında önemli bir farklılık elde edilmemiştir.

Çizelge 5.15-5.17'de özetlenen ön denemeler sonucunda As(III)'ün alıkonmasına çözelti pH'sının etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Önce pH 2-10 aralığında uygun tampon kullanımıyla (pH:2 tampon:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, pH:4 tampon: CH<sub>3</sub>COOH/NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, pH:6 tampon:CH<sub>3</sub>COOH/NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, pH:8 tampon:NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl, pH:10 tampon:NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl) çözeltilerin pH değerleri ayarlanmıştır. As(III) derişimi 40 µg/L olup numune hacmi 10 mL'dir. Elüent olarak 2 mol/L HCl'den 10 mL kullanılmıştır. pH'ları tampon kullanılarak ayarlanan bu çözeltilerden geri kazanılan As(III) için geri kazanma değerleri Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün alıkonmasına tampon etkisi (N:3)

pH	%R, (P/A ya göre)	%R, (P/H ya göre)
2	—	43
4	16	49
6	16	45
8	—	49
10	31	57

Çizelge 5.18'deki verilere göre As(III) için geri kazanılma verimi % 50'nin altındadır. Buna karşılık numune çözeltisinin pH'ı seyreltik HNO<sub>3</sub> ve seyreltik NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanan çözeltilerden, hem As(III) hem de As(V) için elde edilen geri kazanma değerleri, pH 3 ile 10 aralığında kantitatif olarak bulunmuştur (Çizelge 5.19).



Çizelge 5.19: Dowex-1x16 dolgulu kolonda HNO<sub>3</sub> ve NaOH kullanımıyla hazırlanan çözeltilerden As(III) ve As(V)'in geri kazanımı (N:3)

pH	Arsenik (III)		Arsenik(V)	
	%R, (P/A ya göre)	%R, (P/H ya göre)	%R, (P/A ya göre)	%R, (P/H ya göre)
1	—	50	—	65
2	39	77	37	82
3	113	100	95	102
5	109	101	93	96
7	97	97	94	96
8	91	109	106	116
10	100	107	100	112

Çizelge 5.19'daki verilere göre pH 3-10 aralığında Dowex-1x16 reçine dolgulu kolon yardımıyla As(III) ve As(V) kantitatif olarak geri kazanılmaktadır. Toplam inorganik arsenik tayinin yapılabileceği anlaşılmaktadır. Daha sonra değişkenlerin incelenmesinde ortam pH'ı 3 yapılarak çalışılmıştır.

Çalışmada ayrıca Dowex-1x16 dolgulu kolon kullanılarak 1 ve 2 mol/L HCl ve HNO<sub>3</sub>'li ortamlardan As(III) ve As(V)'in geri kazanımı incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.20'de verilmiştir. Çalışmada As(III) derişimi 40 µg/L olup numune hacmi 10 mL'dir. Elüent olarak 2 mol/L HCl'den 10 mL kullanılmıştır.

Çizelge 5.20: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III) ve As(V)'in HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden geri kazanımı

Ortam	Arsenik (III)	Arsenik (V)
	%R (P/H ya göre)	%R (P/H ya göre)
1 M HCl	72	65
2 M HCl	67	62
1 M HNO <sub>3</sub>	72	58
2 M HNO <sub>3</sub>	69	66

Çizelge 5.17'de Dowex-1x16 dolgulu kolonda alıkonan As(III)'ün geri kazanılmasına HCl derişiminin etkisinde 0,1-2 mol/L HCl aralığı çalışılmıştı. HCl derişim aralığı 0,01-1 mol/L aralığı alınarak ve aynı derişimlerde HNO<sub>3</sub> kullanılarak elüent türü ve derişimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.21: Dowex-1x16 dolgulu kolonda, As(III)'ün geri kazanımına elüent türünün etkisi (Örnek çözelti pH'ı 3)

Elüent Türü ve Derişimi	%R (P/A ya göre)	%R (P/H ya göre)
0,01 M HCl	114	100
0,1 M HCl	102	103
0,5 M HCl	100	96
1,0 M HCl	105	99
0,01 M HNO <sub>3</sub>	86	91
0,1 M HNO <sub>3</sub>	104	87
0,5 M HNO <sub>3</sub>	88	91
1,0 M HNO <sub>3</sub>	89	108

Çizelge 5.21'den elüent olarak 0,1 mol/L HCl seçilmiş ve As(III)'ün geri kazanımına 0,1 mol/L HCl hacminin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.22: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün geri kazanımına 0,1 mol/L HCl hacminin etkisi (Örnek çözelti pH'ı 3)

Elüent Hacmi, mL	%R (P/A ya göre)	%R (P/H ya göre)
0*	—	49
1	—	62
2	94	100
5	98	99
10	102	103

\* 10 mL H<sub>2</sub>O ile elüe edilmiştir.

Çizelge 5.22'den elde edilen sonuçlara göre 2 mL'den 10 mL'ye kadar geri kazanma değerleri kantitatif olup, sonraki çalışmalarda eluent hacmi 5 mL olarak seçilmiştir.

Dowex-1x16 reçinesi ile dolgulu kolon yardımıyla arsenik deriştirilmesinde örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Bunun için As(III) derişimi 40µg/L, seyreltik HNO<sub>3</sub> ile pH'ı 3 olan farklı hacimlerde çözeltiler hazırlanarak kolondan geçirilmiş ve kolonda tutunan As(III) 5 mL 0,1 mol/L HCl ile elüe edilmiştir. Elüe edilen örnek çözelti GFAAS'de fırına enjekte edilmiş ve sinyaller kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.23'de verilmiştir. Bulunan sonuçlara göre 50 mL'ye kadar geri kazanma değerleri kantitatifdir. Ancak 50 mL'den sonra geri kazanma değerleri düşmektedir. Dowex-1x16 anyonik reçine dolgulu kolonda

As(III)'ün deriştirilmesinde tayini düşünölen numuneler için en büyük deriştirme faktörü elde etmek için uygun örnek hacmi 50 mL olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.23: Dowex-1x16 dolgulu kolonda As(III)'ün geri kazanımında numune hacim etkisi

Numune Miktarı, mL	%R, (P/A ya göre)	%R, (P/H ya göre)
10	94	100
25	104	103
50	109	99
60	62	88
75	79	79
100	69	73
150	42	71
250	39	63
400	31	61

Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda 50 mL saf su alınarak, standart ekleme metodu uygulanmıştır. Dowex-1x16 dolgulu kolonda pH:3'te hem As(III) ve hem As(V)'in kantitatif alıkondduğu bilindiği için saf suya analit eklenerek aynı ortamda toplam arsenik tayini yapılmış ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.24). Son hacim 5 mL olup örnekten 20 µL grafit fırına enjekte edilmiştir. Ölçümlerde önişlem sıcaklığı 1100°C, atomlaşma sıcaklığı 2200°C olup EDL lamba kullanılmıştır.

Çizelge 5.24: Dowex-1x16 dolgulu kolonda toplam As(III) ve As(V)'in geri kazanımı (N:3)

İlave Edilen, µg			% Geri Kazanım
As(III)	As(V)	Toplam	
0	0	0	—
0,125	0,125	0,250	103
0,250	0,250	0,500	96

Çizelge 5.24'den elde edilen bu veriler doğrultusunda yöntemin uygulanmasında şişelenmiş doğal kaynak suyu örneklerinde toplam As tayini yapılmıştır.

### 5.4.3 Yabancı İyon Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliğinin araştırılması için yabancı katyon ve anyon etkileri incelenmiştir.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{KCl}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NaHCO}_3$  olarak alındı. Çalışmada As(III) derişimi  $40 \mu\text{g/L}$ , örnek hacmi  $10 \text{ mL}$  olup numune Dowex-1x16 dolgulu kolondan geçirildi ve  $5 \text{ mL}$   $0,1 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$  ile elüe edilerek cihaza verildi. Çalışmanın bu bölümünde GFAAS'de oyuk katot lambası yerine Perkin Elmer As elektrotsuz boşalım lambası kullanıldı ve As sinyallerinde kararlılık sağlandı. Bu çalışmada önişlem sıcaklığı  $1100^\circ\text{C}$ , atomlaşma sıcaklığı  $2200^\circ\text{C}$  olarak alınmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.25'de verilmiştir.

Çizelge 5.25'deki sonuçlar doğrultusunda Arsenik(III) ve Arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırları  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  için  $100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  için  $250 \text{ mg/L}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  için  $200 \text{ mg/L}$  olarak belirlenmiştir.  $\text{K}^+$  için  $25\text{-}2000 \text{ mg/L}$  aralığında çalışılmış fakat arsenik için geri kazanımın  $\text{K}^+$  varlığında kantitatif olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.25: As(III)'ün geri kazanımına yabancı iyon etkisi

İyon	İyon Derişimi, mg/L	%R, P/A ya göre	%R, P/H ya göre
Na <sup>+</sup>	4000	—	—
	2000	—	—
	786	—	—
	400	40	64
	200	47	55
K <sup>+</sup>	100	93	99
	2000	—	—
	1000	—	—
	500	39	32
	200	63	52
Mg <sup>2+</sup>	100	62	57
	50	62	55
	25	66	61
	1000	21	23
	500	32	34
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	250	40	44
	100	101	111
	50	127	135
	1000	41	43
	500	60	63
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	95	96
	100	94	92
	1000	34	38
	500	57	61
	250	68	68
Ca <sup>2+</sup>	100	88	89
	300	69	74
	200	88	91
	100	95	94

### 5.5 Analitik Uygulama

Dowex-1x16 dolgulu kolonda arsenik deriştirilme yönteminin optimizasyonunda elde edilen bulguların ışığında arsenik tayini bazı su örneklerinde yapılmıştır. Önerdiğimiz yöntemde bazı alkali ve toprak alkali metaller ile bazı anyonlar arsenik tayini üzerinde belirli derişimden sonra olumsuz etki etmektedir (Çizelge 5.25). Bu çizelgedeki tolerans sınırlarına göre biraz fazla alkali ve toprak alkali iyon içeren su örnekleri ile daha az bu iyonlardan içeren su örnekleri seçildi. Bu amaçla yöntem

Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya araştırma laboratuvarı musluk suyu ile piyasada pet şişede satılmakta olan 4 ayrı içme suyu örneklerine uygulanmıştır. Laboratuardan alınan musluk suyu örnekleri analizin yapılacağı gün laboratuar musluğundan alınıp herhangi bir ön işleminden geçirilmemiştir. Satın alınan 4 ayrı doğal kaynak suyu da deriştirme öncesinde herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır.

Tüm örneklerin 50 mL'lik kısımlarına standart ekleme yöntemi ile deriştirme gerçekleştirilmiştir. Son hacim 5 mL'dir. Musluk suyu örneğine As(III) ve As(V) ayrı ayrı ilave edilmek suretiyle standart ekleme yöntemi uygulanmıştır.

Arsenik ölçümleri GFAAS'de 1100°C önişlem, 2200°C atomlaşma sıcaklığında EDL lamba kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Laboratuarımızdan alınan musluk suyunun laboratuarımızda yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.26: PAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'ne ait musluk suyu analiz sonuçları

Toplam Sertlik ( mg/L CaCO <sub>3</sub> )	318.92 ± 2.32
Ca <sup>2+</sup> ( mg/L CaCO <sub>3</sub> )	137.44 ± 2.31
Mg <sup>2+</sup> ( mg/L CaCO <sub>3</sub> )	181 ± 4.57
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( mg/L )	765.67 ± 65.96
pH	7.73
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( mg/L )	294 ± 2.82
Demir ( µg / L )	10.49 ± 2.82

Not: X ± S ( N:3 )

Musluk suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri Çizelge 5.27'de verilmiştir. Geri kazanma değerleri kantitatif değildir. Bunun sebebinin arsenik(III) ve arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırlarına göre içme suyunda yüksek oranda bulunan, Mg<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları olduğu düşünülmektedir. Çünkü Çizelge 5.26'da verilen Mg<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> derişimleri sırasıyla 181 ve 765,67 mg/L'dir. Tolerans sınırları ise Mg<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için 100 mg/L'dir.

Çizelge 5.27: Musluk suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri (N:3)

İlave Edilen, µg		Bulunan, µg		% Geri Kazanım	
As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
0	0	0,008	0,013	—	—
0,125	0,125	0,022	0,021	18	17
0,250	0,250	0,042	0,059	17	24
0,500	0,500	0,072	0,103	14	21

A, B, C ve D firmalarının içme suyu örneklerine As(III) ve As(V)'den eşit miktarlarda ilave edilerek standart ekleme yapılmıştır. Bu çalışmada musluk suyundan farklı olarak Çizelge 5.24'ten elde edilen veriler doğrultusunda As(III) ve As(V), içme suyunun 50 mL'sine birlikte eklenmiş ve toplam As miktarı tayin edilmiştir.

A Firmasına ait içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanım değerleri Çizelge 5.28'de verilmiştir.

Çizelge 5.28: A Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri (N:3)

İlave Edilen, µg			As(III) kalibrasyonuna göre		As(V) kalibrasyonuna göre	
As(III)	As(V)	Toplam	Bulunan, µg	% R	Bulunan, µg	% R
0	0	0	0,074	—	0,090	—
0,075	0,075	0,150	0,129	86	0,126	84
0,125	0,125	0,250	0,164	66	0,198	79
0,250	0,250	0,500	0,336	67	0,406	81

Çizelge 5.29'daki A Firması içme suyunun kimyasal analiz sonuçları dikkate alındığında içme suyundaki bazı alkali ve toprak alkali metaller ile bazı anyonların miktarları, arsenik(III) ve arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırları arasında yer almaktadır.

Çizelge 5.29: A Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları

Renk	Renksiz
Bulanıklık	Yok
pH	6,9
Toplam Sertlik	1,65 FrS
Kalsiyum (Ca <sup>2+</sup> )	3,1 mg/L
Magnezyum(Mg <sup>2+</sup> )	1,1 mg/L
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	7,0 mg/L
Klorür (Cl <sup>-</sup> )	7,0 mg/L
Florür (F <sup>-</sup> )	0,28 mg/L
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Yok
Amonyak (NH <sub>3</sub> )	Yok
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	8,36 mg/L
Fenolik Maddeler	Yok
Aktif Klor	Yok
Sodyum (Na <sup>+</sup> )	2,0 mg/L
Organik Madde için Sarf Edilen O <sub>2</sub> Miktarı	0,6 mg/L

A Firması içme suyu örneklerine eklenen miktarlar kadar B Firması içme suyu örneklerine de As(III) ve As(V) ilave edilmiş ve geri kazanım değerleri Çizelge 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.30: B Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanım değerleri (N:3)

İlave Edilen, µg			As(III) kalibrasyonuna göre		As(V) kalibrasyonuna göre	
As(III)	As(V)	Toplam	Bulunan, µg	% R	Bulunan, µg	% R
0	0	0	0,012	—	0,015	—
0,075	0,075	0,150	0,060	40	0,073	49
0,125	0,125	0,250	0,069	28	0,083	33
0,250	0,250	0,500	0,088	18	0,106	21

B Firması içme suyuna ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.31'de verilmiştir. A Firması örneğinde olduğu gibi içme suyundaki bazı alkali ve toprak alkali metaller ile bazı anyonların miktarları, arsenik(III) ve arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırları arasında yer almaktadır. Fakat B Firması içme suyunun sertliği 9,3 FrS iken, A Firmasının ise 1,65'tir. Bu nedenle B Firması içme suyu örneğindeki arseniğin geri kazanımı daha düşük çıkmıştır.



Çizelge 5.31: B Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları

Kalsiyum (Ca <sup>2+</sup> )	25,65 mg/L
Magnezyum(Mg <sup>2+</sup> )	7,05 mg/L
Florür (F)	0,03 mg/L
Klorür (Cl)	4,9 mg/L
Aktif Klor	Yok
Renk (Pt/Co)	1 birim
pH	7,48
Fenolik Maddeler	Yok
Amonyak (NH <sub>3</sub> )	Yok
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2,56 mg/L
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Yok
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1,236 mg/L
Organik Madde için Sarf Edilen O <sub>2</sub> Miktarı	0,36 mg/L
Toplam Sertlik	9,3 FrS
Bulanıklık (SiO <sub>2</sub> )	10

A ve B Firmaları içme suyu örnekleri dışında C ve D firmaları içme suyu örneklerine de standart ekleme yöntemi uygulanmış fakat toplam As miktarları azaltılarak deney gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.32 ve 5.33'te verilmiştir.

Çizelge 5.32: C Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri (N:3)

İlave Edilen, µg			As(III) kalibrasyonuna göre		As(V) kalibrasyonuna göre	
As(III)	As(V)	Toplam	Bulunan, µg	% R	Bulunan, µg	% R
0	0	0	0,027	—	0,034	—
0,050	0,050	0,100	0,053	53	0,068	68
0,075	0,075	0,150	0,080	53	0,102	69
0,100	0,100	0,200	0,108	54	0,138	69

Çizelge 5.33: D Firması içme suyu örneğindeki arsenik iyonlarının geri kazanma değerleri (N:3)

İlave Edilen, µg			As(III) kalibrasyonuna göre		As(V) kalibrasyonuna göre	
As(III)	As(V)	Toplam	Bulunan, µg	% R	Bulunan, µg	% R
0	0	0	0,001	—	0,002	—
0,050	0,050	0,100	0,089	89	0,114	114
0,075	0,075	0,150	0,142	95	0,182	121
0,100	0,100	0,200	0,155	78	0,198	99

C ve D Firmaları içme suyu kimyasal analizleri Çizelge 5.34 ve 5.35'te verilmiştir.

Çizelge 5.34: C Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları

Renk	—
Bulanıklık (SiO)	—
PH (6-8( $\pm$ 0,5))	7,8
Aktif Klor	—
Organik Madde için Sarf Edilen O <sub>2</sub> Miktarı	1,2
Nitrit	—
Amonyak	—
Florür	0,06 mg/L
Klorür	19,8 mg/L
Nitrat	—
Sülfat	—
Kalsiyum	4,1 mg/L
Magnezyum	1,3 mg/L
Fenolik Maddeler	—
Sodyum	20,9 mg/L
Toplam Sertlik	2,0 FrS

Çizelge 5.35: D Firması içme suyu kimyasal analiz sonuçları

Renk	—
Bulanıklık	—
pH	6,6
Aktif Klor	—
Organik Madde için Sarf Edilen O <sub>2</sub> Miktarı	1,0 mg/L
Nitrit	—
Amonyak	—
Florür	0,2 mg/L
Klorür	9 mg/L
Nitrat	—
Sülfat	—
Kalsiyum	1,3 mg/L
Magnezyum	0,1 mg/L
Fenolik Maddeler	—

C Firması içme suyundaki alkali ve toprak alkali metaller ile bazı anyon derişimleri arsenik tayininde tolerans sınırları içerisinde yer almasına rağmen geri kazanım düşük olmuştur. İçme sularında tayini yapılmayan diğer anyon ve bileşiklerin arsenik tayini üzerinde olumsuz etki yapmış olabileceği düşünülmektedir. D Firması içme suyunda ise Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> derişimi daha düşüktür; içme suları içerisinde sadece yabancı iyon derişimi diğer sulara oranla daha düşük olan D firması içme suyunda kantitatif geri kazanım sağlanmıştır.

## 5.6. Analitik Değerlendirme

Dowex-1x16 dolgulu kolonda arsenik deriştirilmesi için optimum koşullar olarak örnek ozelti pH'ı 3, örnek hacmi 50 mL, eluent 0,1 mol/L HCl ve eluent hacmi 2-10 mL bulunmuştur. Bu koşullarda As(III) ve As(V) için kantitatif geri kazanma değerleri güven aralığı ile sırasıyla % 109±8 (N=7, P:0.95) ve % 102±5 (N=6, P:0.95) şeklindedir. Bu değerlere ilişkin olarak bağıl standart sapma değerleri As(III) için % 7.6 ve As(V) için % 4.3 olarak hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı pH'ı 3'e ayarlanan saf suda hesaplanmıştır. Buna göre gözlenebilme sınırı 0,35 µg/L olarak bulunmuştur.

## ALTINCI BÖLÜM SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında arsenik tayini için bir deriştirme yöntemi amaçlanmıştır. Bunun için katı faz ekstraksiyonu esas alınmıştır. Amaçlanan katı faz ekstraksiyonunda katı faz olarak adsorpsiyona ve iyon değişimine dayanan reçineler denenmiştir. Deriştirme basamağından sonra grafit fırınlı AAS'nin kullanımı düşünüldüğünden, önce GF-AAS ile arsenik tayini için olası elüent olarak düşünülen asit çözeltileri dikkate alınarak, önişlem ve atomlaşma sıcaklık eğrileri türetilmiştir.

### 6.1 GF-AAS ile Arsenik Tayini İçin Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi

Öncelikle 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda As(III) için önişlem sıcaklık eğrisi türetilmiştir. Şekil 5.11'den anlaşıldığı gibi 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda As(III) kayıpları 1300°C'dan itibaren başlamıştır. Bu durumda uygun önişlem sıcaklığı olarak 1200°C alınmıştır. Daha sonra 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) için önişlem sıcaklık eğrisi türetilmiştir. Şekil 5.13'de verilen eğriden anlaşılabacağı üzere 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) için de elde edilen maksimum önişlem sıcaklığının 1200°C olduğu anlaşılmaktadır. 0,25 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ve 0,1 mol/L HCl'li ortamda As(III) için türetilen önişlem sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılmasından nitrik asitli ortamda elde edilen sinyallerin artan sıcaklığa göre bağıl olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Üstelik HNO<sub>3</sub>'lü ortamda daha yüksek absorbands değerleri elde edilmiştir. Diğer yandan her iki asitli ortamda oluşturulan atomlaşma sıcaklık eğrilerinin verildiği Şekil 5.12 ve 5.14'den de As(III) için atomlaşma sıcaklıkları HNO<sub>3</sub>'lü ortamda 2000°C'dan 2400°C'a kadar hemen hemen sabit kalırken 2400°C'dan sonra yükselme; HCl'li

ortamda da As(III) için atomlaşma sıcaklığı 2400°C ile 2600°C arasında sabit kalırken 2600°C'dan sonra hafifçe yükselme göstermektedir.

Daha yüksek önişlem sıcaklık değerlerinin elde edilebilirliğinin araştırılması için literatürden bilinen nikelin matriks düzenleyici etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 40 µg/L As (20 µL enjeksiyon içerisinde 0,8 ng As) sinyallerine 0-24000 ng Ni (enjeksiyon hacmi içerisindeki miktarlar) aralığında artan Ni miktarının etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.4.a ve 5.4.b'de verilen bulgulara göre, 8000 ng Ni derişimine kadar ortama nikel ilave edildiğinde sinyallerde hemen hemen herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak 8000 ng Ni miktarından sonra As sinyallerinde azalma başlamaktadır. Bu sinyal azalması artan matriks etkisi veya oluşan Ni-As bileşiği aşırı nikel matriksi içinde hapsediğini akla getirmektedir. Ancak bu konuyu aydınlatacak deneylere gereksinim vardır.

Matriks düzenleyici olarak kullanıldığı literatürden bilinen palladyumun da, arsenik sinyallerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ortamdaki 40 µg/L As (20 µL enjeksiyon içerisinde 0,8 ng As) sinyallerine 0-20000 ng Pd aralığında artan Pd miktarının etkisine ait bulgular Çizelge 5.5'de gösterilmiştir. Çizelge 5.5'deki sonuçlara göre ortama 200 ng palladyum ilave edildiğinde arsenik sinyallerinde % 20'lik bir azalma olmuş ve bu azalmada 5000 ng Pd miktarına kadar herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. 5000 ng Pd miktarından sonra sinyallerde % 70'e varan bir azalma gözlenmiştir.

Çalışmada Ni ve Pd dışında matriks düzenleyici olarak iridyum da denenmiştir ve 2 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamda 40µg/L As sinyallerine etkisi araştırılmıştır. 0-50 ng Ir aralığında iridyumun herhangi bir etkisi gözlenmemiştir (Çizelge 5.6). Daha sonra bu etki 5000 ng iridyum miktarına kadar değerlendirilmiş, ancak 2 mol/L HNO<sub>3</sub>'li ortamdaki As sinyalleri üzerinde iridyumun önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Matriks düzenleyici olarak Ir'un etkisi, 2 mol/L HCl ortamındaki arsenik absorpsanları üzerinde de araştırılmıştır. 0-2000 ng aralığında herhangi bir etki gözlenmediği anlaşılmıştır (Çizelge 5.7).

Ni, Pd ve Ir'un matriks düzenleyici olarak en azından incelenen derişim aralıklarında Ni ve Ir'un etkisinin olmaması ve Pd'un olumsuz etkisi olması nedeniyle matriks düzenleyici kullanımından vazgeçilmiştir. Ancak bizim bulgularımızla literatürde verilen bulgular arasındaki çelişkilerin sebepleri araştırılmaya devam edilecektir.

## **6.2 Arsenik(III) ve Arsenik(V) İyonlarının Deriştirilmesi**

Arsenik iyonlarının deriştirilmesi çalışmaları belirli ortamlarda hazırlanan arsenik çözeltilerinden arsenik iyonlarının alıkonması, farklı karakterdeki reçinelerle dolgulu kolonlar yardımıyla değerlendirilmiştir.

### **6.2.1 Adsorpsiyon Reçineleri ile Dolgulu Kolonda Deriştirme**

Öncelikle bu alanda kullanımı nispeten yeni olan, fakat arsenik için henüz değerlendirilmeyen Chromosorb 105 reçinesi ile dolgulu kolonda arseniğin alıkonması incelenmiştir. Chromosorb 105 reçinesi hidrofob özellikte bir reçine olduğundan APDC ile arsenik iyonlarının nötral forma alınması düşünülmüştür. Bunun için arsenik iyonlarının APDC ile yaptıkları komplekslerin kolonda alıkonmasına HCl derişiminin etkisi ve pH etkisi araştırıldı. 0,01-2 mol/L HCl derişim aralığında As(III) ve As(V) için geri kazanma değerleri yaklaşık % 50 civarında bulunmuştur (Çizelge 5.8 ve 5.9).

Asit yerine farklı tampon çözeltiler kullanılarak da deneyler tekrarlanmıştır. Belirli pH'ya tamponlanan çözeltilerden As(III) ve As(V)'in alıkonulması incelemiş ve bulunan veriler Çizelge 5.10'da gösterilmiştir. Her iki analit içinde pH 2-8 aralığında elde edilen geri kazanma verimleri % 50'nin altındadır. Ancak Çizelge 5.9'daki verilere göre HCl çözeltilerinden geri kazanma değerleri ise % 50'nin biraz üzerindedir. Hidroklorik asit yerine pH 2-8 aralığında tampon çözeltilerle hazırlanan çözeltilerden As(III) ve As(V) için deneyler tekrarlandığında önemli bir kazanım elde edilememiştir (Çizelge 5.10).

As(III)'ün alıkonma verimini arttırmak düşüncesiyle APDC miktarı arttırılmıştır. İncelen APDC miktarı aralığında da değişiklik elde edilmemiştir (Çizelge 5.11). Chromosorb 105 dolgulu kolonda APDC yardımıyla As(III) ve As(V)'in alıkonmasına arsenik derişiminin etkisi de incelenmiştir. Çizelge 5.12'den görüldüğü gibi 80 ve 100 µg/L derişimli çözeltilerden alıkonma verimleri 40 µg/L derişimli çözeltiye göre daha düşük bulunmuştur.

APDC miktarı arttırılarak HCl derişiminin etkisi Chromosorb 105 reçinesinin yanı sıra başka bir adsorplayıcı reçine olan Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak tekrarlanmıştır (Çizelge 5.13). Bulgularda Chromosorb 105 dolgulu kolonlara göre önemli bir değişiklik göstermemiştir. Amberlite XAD-4 reçinesi Chromosorb 105 reçinesine göre daha büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen her iki kolonda da As(III) ve As(V)'in APDC komplekslerinin alıkonmasında HCl derişiminin etkisi birbirine yakın olup geri kazanım yaklaşık % 50 veya biraz üzerindedir. Artan As(III) ve As(V) derişiminin etkisi Amberlite XAD-4 dolgulu kolonda da, Chromosorb 105 dolgulu kolondaki gibi 40 µg/L As'den sonra alıkonma veriminde düşme göstermiştir (Çizelge 5.14).

Literatür bilgilerimize göre APDC ligandı seçimli olarak As(III) ile kompleks oluşturmaktadır (Latva ve diğ., 2000). Bu nedenle yukarıdaki bulgularımızda As(V) için alıkonma verimlerinin her iki kolon için As(III)'e göre daha düşük çıkmasını beklenirdi. Ancak şaşırtıcı bir şekilde her iki iyon için alıkonma verimleri düşük (yaklaşık % 50), fakat hemen hemen aynı bulunmuştur. Alıkonma verimlerinin düşük olması nedeniyle bu bulgunun değerlendirilmesi için bir çalışma yapılmamıştır. Ancak ya As(V)'in tutunması As(III)'e göre farklı bir mekanizma üzerinden yürümekte ya da As(V) çalışma şartlarında As(III)'e indirgenmektedir.

### **6.2.2. Dowex-1x16 Kolonu ile As(III) ve As(V)'in Deriştirilmesi**

Bu çalışmada incelenen inorganik As(III) ve As(V) iyonuna ait bileşikler arsenöz asit ( $H_3AsO_3$ ,  $pK_{a1}=9.23$ ) ve arsenik asit ( $H_3AsO_4$ ;  $pK_{a1}= 2.25$ ,  $pK_{a2}=6.77$  ve  $pK_{a3}= 11.60$ ) şeklindedir. İlgili bileşiklerin formüllerine ve  $pK_a$  değerlerine göre arsenik türleri pH ile

farklı iyonik formlarda bulunabilmektedir. Bu arsenik türleme çalışmalarında seçimlilik sağlamada kullanılan bir değişkendir. Bu sebeple ortam pH'sı bazik yapılarak As(III) iyonlarının anyonik şekle dönüştürülmesi düşünülmüştür. Bunun için farklı NaOH derişimli çözeltilerdeki As(III) iyonlarının Dowex-1x16 anyonik reçinesi ile dolgulu kolonda alıkonması değerlendirilmiştir. Kolonda alıkonan As(III) iyonları asidik ortamda nötral forma dönüşeceği dikkate alınarak 5 mL 2 mol/L HCl ile geri alınmıştır. Çizelge 5.15'de verilen sonuçlardan  $1 \times 10^{-3}$  mol/L NaOH çözeltisinden en yüksek geri kazanılma değeri elde edilmiştir. NaOH derişiminin etkisi incelenirken artan NaOH derişimine bağlı olarak GF-AAS ile ölçümlerde zemin sinyallerinde düzeltilemeyecek kadar büyük bir artış gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmada daha derişik NaOH çözeltisinin etkisi değerlendirilmemiştir. Bu yüzden sonraki çalışmalar,  $1 \times 10^{-3}$  mol/L NaOH ile devam edilmiştir. Eluent olarak kullanılan 2 mol/L HCl çözeltisinin hacim etkisi de incelemiş ve 5-10 mL aralığında As(III) iyonlarının kantitatif geri kazanımı sağlanmıştır (Çizelge 5.16). Ayrıca HCl çözeltisinin derişiminin etkisi de incelenmiş ve 1 ile 2 mol/L HCl derişim aralığında As(III)'ün geri kazanma veriminde önemli bir farklılık elde edilmemiştir (Çizelge 5.17). Bu bulguların ışığında As(III)'ün alıkonmasına çözelti pH'sının etkisi tampon çözelti kullanımıyla sistematik olarak incelenmiştir. Çizelge 5.18'den görüldüğü gibi çok küçük geri kazanma değerleri bulunmuştur. Buna karşılık çözeltinin pH değerleri 1-10 aralığına HNO<sub>3</sub> ve NaOH çözeltileri yardımıyla ayarlanarak hazırlanan çözeltilerden As(III)'ün alıkonması incelenmiş ve sonuçlar pH 3 -10 aralığında kantitatif bulunmuştur. Benzer inceleme As(V) iyonları içinde yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 5.19). Tampon çözelti kullanımında hazırlanan tampon çözelti bileşenlerinin olası etkileri nedeniyle, geri kazanma değerlerinin düşük çıktığı düşünülmektedir. Buna karşılık HNO<sub>3</sub> ve NaOH kullanımı daha basit matriks oluşturmaktadır. Ancak burada pKa değerlerine göre As(III)'ün düşük pH değerlerinde (pH=9.23'ün altında) nötral formda olması beklendiğinden As(V)'e göre daha düşük geri kazanma değerleri beklenirdi. Fakat her iki iyonda aynı pH aralığında kantitatif tutunmaktadır. Bu bulgu ile As(III) ve As(V) iyonlarını bu koşullarda birbirinden ayırmak olası değildir. Ancak toplam inorganik arsenik tayinine olanak sağlamaktadır. As(III) ve As(V) iyonlarının daha derişik asitli ortamlardan geri kazanımları da incelenmiştir (Çizelge 5.20). Görüldüğü gibi pH 3'ün altında olması nedeniyle 1-2 mol/L HCl ve HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım



kantitatif değildir. Bundan dolayı sonraki çalışmalarımız toplam inorganik arsenik deriştirilmesi için pH 3 olan çözeltilerle devam ettirilmiştir. İzleyen çalışmalarda pH 3 yapılarak elüent derişimi, elüent türü ve hacmi etkileri incelenmiştir. Elüent olarak kullanılan HCl derişiminin As(III) ve As(V)'in geri kazanma verimine etkileri araştırılmış ve Çizelge 5.21'de verilen sonuçlara göre 0,01-1 mol/L HCl derişim aralığında bulunan geri kazanma verimleri 2 mol/L HCl ile bulunan sonuçlarla aynıdır. Benzer çalışma HCl yerine HNO<sub>3</sub> ile de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.21). İki elüentin karşılaştırılmasında HCl ile elde edilen bulguların bağıl olarak biraz daha iyi ve kantitatif olduğu bulunmuştur. Bu nedenle 0,1 mol/L HCl elüent olarak seçilmiş ve elüentin hacim etkisi incelenmiştir (Çizelge 5.22). 2 mL 0,1 mol/L HCl derişiminden sonra As(III) için kantitatif değerler elde edilmiştir. Örnek hacminin etkisi de eluent olarak 5 mL 0,1 mol/L HCl kullanılarak incelenmiştir. Artan örnek hacmi ile 50 mL'ye kadar As(III)'ün geri kazanılma değerleri kantitatifdir. 50 mL'den sonra geri kazanma değerlerinin düştüğü bulunmuştur (Çizelge 5.23). Hacim etkisi As(V) için, As(III) ve As(V)'in eşit miktarda karışımları hazırlanan çözeltilerin 50 mL'si ile değerlendirilmiştir. Çizelge 5.24'de verilen sonuçlardan As(V)'in de 50 mL çözeltilerden kantitatif geri kazanıldığı anlaşılmıştır. 50 mL'lik örnek hacmi ve 2 mL'lik eluent hacmi dikkate alınırsa bu önerilen işleme maksimum deriştirme faktörü 25 olarak elde edilmiştir.

Olası analiz edilecek numune olarak su numuneleri amaçlandığından, suda bulunabilecek element iyonlarının etkisi de incelendi. Sonuçlar Çizelge 5.25'de verilmiştir. Çizelge 5.25'deki sonuçlar doğrultusunda arsenik(III) ve arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırları Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için 100 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> için 250 mg/L ve Ca<sup>2+</sup> için 200 mg/L olarak belirlenmiştir. K<sup>+</sup> için 25-2000 mg/L aralığında çalışılmış fakat arsenik için geri kazanımın K<sup>+</sup> varlığında kantitatif olmadığı görülmüştür. Su analizlerinde bu tolerans sınırları dikkate alınmıştır.

### 5.3 Uygulama Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Özellikle yabancı iyon etkileri büyük olduğundan önerilen yöntemin atık su, deniz suyu ve kaplıca suyu gibi bağıl olarak yüksek tuz içeren su örneklerine uygulanamayacağı Çizelge 5.24'den anlaşılmıştır. Bu nedenle daha az alkali ve toprak alkali metal iyonu içeren içme suları analiz örneği olarak seçilmiştir. Bu uygulama için seçilen pet şişelerde satılmakta olan bazı su örnekleri için satıcı firmanın önerdiği analiz sonuçları dikkate alınarak tolerans sınırlarına göre yüksek ve düşük iyon içeren su örnekleri analiz edilmiştir. Analiz edilen diğer bir su örneği de laboratuvar musluğundan alınan sudur. Satıcı firmanın verdiği su örneği analiz sonuçlarının dışında da olası bileşenler olabileceği dikkate alınarak arsenik tayininde standart ekleme yöntemi seçilmiştir. Böylece yöntemin doğruluğu da test edilmeye çalışılmıştır.

Arsenik tayininden önce yapılan çalışmalarda oyuk katot lambası kullanılmıştır. Ancak EDL'nin temininden sonra gerek iyon etkileri gerekse su analizlerindeki arsenik tayininde EDL kullanılmıştır. Çünkü EDL lambasının kararlı ve duyarlı arsenik tayinine izin verdiği literatürden bilinmekteydi. İki lambanın sinyallerinin karşılaştırıldığı Şekil 5.1-Şekil 5.2'den de bu literatür bilgisi denel olarak gözlenmiştir.

EDL lambası kullanımlı GF-AAS ile Dowex-1x16 dolgulu kolonda deriştirme yönteminin kombinasyonunun su örneklerine uygulanmasında su örnekleri her hangi bir ön işlemden geçirilmemiştir. Tüm örneklerin 50 mL'lik kısımlarına standart ekleme yöntemi ile deriştirme gerçekleştirilmiştir. Son hacim 5 mL'dir. Musluk suyu örneğine As(III) ve As(V) ayrı ayrı ilave edilmek suretiyle standart ekleme yöntemi uygulanmıştır.

Analiz sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde tolerans sınırlarından yüksek derişimde iyon içeren musluk suyunda arsenik geri kazanılması beklenildiği gibi düşük bulunmuştur. Çizelge 5.27'de verilen geri kazanma değerleri, suya As(III) ve As(V) ayrı ayrı eklenerek elde edilmiştir.

A, B, C ve D firmalarının içme suyu örneklerine As(III) ve As(V)'den eşit miktarlarda ilave edilerek standart ekleme yapılmıştır. Bu çalışmada musluk suyundan farklı olarak Çizelge 5.24'ten elde edilen veriler doğrultusunda As(III) ve As(V), içme suyunun 50 mL'sine birlikte eklenmiş ve toplam As miktarı tayin edilmiştir.

A Firmasına ait içme suyu örneğindeki toplam arsenik iyonlarının geri kazanım değerleri Çizelge 5.28'de verilmiştir. Çizelge 5.29'daki A Firması içme suyunun kimyasal analiz sonuçları dikkate alındığında içme suyundaki bazı alkali ve toprak alkali metallere ile bazı anyonların miktarları, arsenik(III) ve arsenik(V) tayininde bulunan tolerans sınırlarının altındadır. Buna rağmen toplam arsenik için geri kazanım değerlerinin kantitatif olmaması, toplam yabancı iyon etkisi olarak açıklanabilir. Çünkü, tolerans sınırları bulunurken yabancı iyon etkileri tek tek her bir iyon için ayrı ayrı incelenmişti.

B Firması içme suyu örneklerine de As(III) ve As(V) ilave edilerek toplam inorganik arsenik tayini gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.30'dan görüldüğü gibi geri kazanım değerleri, yabancı iyon derişimleri A firmasının suyuna göre daha yüksek olduğundan beklenildiği gibi daha düşük bulunmuştur.

A ve B firmaları içme suyu örneklerine göre bazı iyon içerikleri düşük olan su örnekleri olarak C ve D firmalarının pet şişedeki içme suları analiz edilmiştir. Bu örneklere de standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. A ve B sularının analizlerinde düşük arsenik miktarlarında (0,150 µg) daha bağıl olarak daha yüksek geri kazanım değerleri bulunduğundan, C ve D firmalarının su analizlerinde daha düşük arsenik eklemeleri yapılmıştır. Bu sebeple C firmasının su analizinde B firması suyuna göre bağıl olarak daha iyi ancak kantitatif olmayan geri kazanım değerleri elde edilmiştir (Çizelge 5.32).

D firmasının su örneği daha düşük derişimde yabancı iyon içerdiğinden, kantitatif yakın geri kazanım değerleri elde edilmiştir (Çizelge 5.33). Hata değerleri, As(III) kalibrasyonuna göre yaklaşık (- % 10) hata olarak bulunurken, As(V) kalibrasyonuna göre yaklaşık (+ %10) olarak bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E., The Retention of Metal Species by Different Solid Sorbents Mechanisms for Heavy Metal Speciation by Sequential Three Column Uptake, *Analytica Chimica Acta*, 411, 223-237, 2000.
- Akdeniz, İ., Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu (Türlemesi), Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 76 s., Elazığ, 2002.
- Alkemade, C. T. J. and Milatz, J. M. V., Double Beam Method of Spectral Selection with Flames, *AppL. Sci. Res. B4*, 288-289.
- Braithwate, A. and Smith, F. J., *Chromatographic Methods*, Chapman & Hall, London, 1985.
- Braun, R. D., *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc-Graw-Hill International Editions, Singapour. 175-217, 1987.
- Burguera, M. and Burguera, J. L., Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, *Talanta*, 44, 1581-1604, 1997.
- Carreo, P. E. and Tyson, J. F., Speciation of Organic and Inorganic Arsenic in Water by Flow Injection Hyride Generation Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with In-Atomizer Trapping and Successive Retention of As<sup>v</sup> and Tetrahydroborate(III) on an Anion Exchange Resin, Unpublished Data, University of Massachusset, Amherst, USA, 1998.
- Chatterjee, A., Determination of Total Cationic and Total Anionic Arsenic Species in Oyster Tissue Using Microwave-Assisted Extraction Followed by HPLC-ICP-MS,

Talanta, 51, 303-314, 2000.

Chemistry 221 Laboratory–Quantitative Analysis, Experiment: Determination of The Equivalent Weight of an Inorganic Salt by Cation Exchange, [www.cofc.edu](http://www.cofc.edu).

Chen, H., Brindie, I. D. And Le, X., Prereduction of Arsenic(V) to Arsenic(III), Enhancement of The Signal, and Reduction of Interferences by L-Cysteine in The Determination of Arsenic by Hydride Generation, Analytical Chemistry, Vol. 64, 6, 1992.

Chen, S., Cheng, C. and Chou S., Determination of Arsenic in Edible Oils by Direct Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Food and Drug Analysis, Vol. 11, No.3, 214-219, 2003.

Dickinson, G. W., Applications of The Induction Coupled Plasma to Analytical Spectroscopy, p. 118, Ames Lab., Ames, IA, USA.

Diniz, C. V., Ciminelli, V. S. T. and Doyle, F. M., The Use of Chelating Resin Dowex M-4195 in The Adsorption of Selected Heavy Metal Ions From Manganese Solutions, Hydrometallurgy, In Press, 2004.

Driehaus, W. and Jekel, M., Determination of As(III) and Total Inorganic Arsenic by On-line Pretreatment in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 343, 35356, 1992.

Elçi, L., Eser Element Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2001.

Elteren, J. T., Stibilj, V. and Šlejkovec, Z., Speciation of Inorganic Arsenic in Some Bottled Slovene Mineral Waters Using HPLC-HGAFS and Selective Coprecipitation Combined with FI-HGAFS, Water Research, 36, 2967-2974, 2002.

Gündüz, T., Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 323 s., 1990.

- EPA, National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, Final Rule, Federal Register, 66, 6975, 2001.
- Harnly, J. M., The Future of Atomic Absorption Spectrometry: A Continuum Source with A Charge Coupled Array Detector or absorbances, J. Anal. At.Spect., 14, 137-146, 1999.
- Hata, N., Kasahara, I., Ogawa, T., Taguchi, S., Goto, K., Ohta, M. and Ohzeki, K., Selective and Sensitive Spectrophotometric Determination of Copper in Water After collection of its bathocuproine complex on an organic-solvent-soluble Membrane Filter Water Research, Vol, 23, Issue 7, 933-936, 1989.
- Hsieh, C., Yen, C. and Kuo M., Determination of Trace Amounts Arsenic(III) and Arsenic(V) in Drinking Water and Arsenic(III) Vapor in Air by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry Using 2,3-Dimercaptopropane-1-Sulfonate as a Complexing Agent, Analytical Sciences, Vol. 15, 669-673, 1999.
- Hughes, D. M., Chakrabarti, C. L., Lamoureux, M. M., Hutton, J. C., Goltz, D. M., Sturgeon, R. E., Grégoire, D. C. and Gilmutdinov, A. Kh., Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review, Spectrochim. Acta, B 51, 973, 1996.
- Hung, D. Q., Nekrassova, O. and Compton, R. G., Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Water: A Review, Talanta, 64, 269-277, 2004.
- Imai, S., Fujikawa, K., Yonetani, A., Ogawa, N. and Kikuchi, Y., Large Aliquot Injection Approach in The Electrothermal AAS Determination of Arsenic in Environmental Water Samples, Analytical Sciences, Vol. 16, 163-167, 2000.

İnce Tekgül, H., Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Çeşitli İyon Karışımlarının Mangan Üzerine Girişim Etkileri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 77 s., İstanbul, 1998.

Jackson, W. K., Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, Jhon Willey and Sons, New York, 1999.

Karadjova, I. B., Lampugnani, L., Onor, M., D'Ulivo, A. and Tsalev, D. L., Continous Flow Hyride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination and Speciation of Arsenic in Wine, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, in Press, 2005.

Karadjova, I. B., Lampugnani, L. and Tsalev, D. L., Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic in Essential Lavander and Rose Oils, Talanta, 65, 1015-1021, 2005.

Lajunen, J. L. H. J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emmission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-30, 1992.

Latva, S., Hurttta, M., Peräniemi, S. and Ahlgrén, M., Separation of Arsenic Species in Aqueous Solutions and Optimization of Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 418, 11-17, 2000.

Liu, Z. S. and Huang, S.D., Automatic On-Line Preconcentration System for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Trace Metals in Sea Water, Analytica Chimica Acta, 281, 185-190, 1993.

Lossi, P., Filho, J. C. M. and Compos, J. T. S., Sorption and Preconcentration of Metal Ions on Silca-gel Modified with 2,5 Dimercapto-1,3,4-Thiazole, Analytica Chimica Acta, 327, 183-190, 1996.

- Marczenko, Z., Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Limited, England, 1986.
- Miller, J. M., Separation Methods in Chemical Analysis, A Wiley-Interscience Publication, Canada, 1975.
- Minczewki, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Willey and Sons, New York, 1982.
- Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- Mortara, L. and Fowler, A., Evaluation of Charge Coupled Device (CCD) Performance for Astronomical Use., SPIE, 290, 1981.
- Muñoz, O., Vélez, D., Montoro, R., Arroyo, A. and Zamorano, M., Determination of Inorganic Arsenic [As(III)+As(V)] in Water Samples by Microwave Assisted Distillation and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., 15, 711-714, 2000.
- Nakazato, T., Tao, H., Taniguchi, T and Isshiki, K., Determination of Arsenite, Arsenate, and Monomethylarsonic Acid in Seawater by Ion-Exclusion Chromatography Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Reaction Cell and Hydride Generation Techniques, Talanta, 58, 121-132, 2002.
- Neff, J. F., Ecotoxicology of Arsenic in The Marine Environment, Environ. Toxicol. Chem., 16, 917, 1997.
- Nukatsuka, I., Anezaki, K., Kubota, S. and Ohzenki, K., Enhancement of The Atomic Absorption Signal by Silicate at Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Chimica Acta, Vol. 415, Issues 1-2, 221-227, 2000.



- Özcan, M., Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 63 s., İstanbul, 2001.
- Poole, C. F. and Poole, S. K., Chromatography Today, p.205-788, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- Pozebon, D., Dressler, V. L., Neto, J. A. G. and Curtius, A. J., Determination of Arsenic(III) and Arsenic(V) by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Complexation and Sorption on a C-18 Bonded Silica Column, Talanta, 45, 1167-1175, 1998.
- Rojas, F. S., Ojeda, B. C. and Pavón, On-line Preconcentration of Rhodium on an Anion Exchange Resin Loaded with 1,5-bis(2-Pyridyl)-3-Sulphophenly Methylene Thiocarbonohydrazide and Its Determination in Environmental Samples, Talanta, Vol. 64, Issue 1, 230-236, 2004.
- Rottschafer, J. M., Boczkowski, R. J. and Mark Jr, H. B., Preconcentration Techniques for Trace Tnalysis *via* Neutron Activation, Talanta, Vol.19, Issue 2, 163, 1972.
- Ruszczyńska, A., Pyrzyńska, K. and Bulska, E., On the use of Solid Phase Extraction for The Fractionation of Aluminium Species, Analityczna Chemia, Vol. 49, Issue 1, 19-28, 2004.
- Sahayam, A. C., Venkateswarlu, G. and Chaurasia, S. C., Determination of Cr(VI) in Potable Water Samples After Selective Preconcentration on Oxalate Form of Dowex-1 and Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometric Determination, Analytica Chimica Acta, Vol. 537, Issue 1-2, 267-270, 2005.
- Sakamoto, H., Susa, Y., Ishiyama, H., Tomiyasu, T. and ,Anazawa, K., Determination of Trace Amounts of Total Arsenic in Environmental Samples by

Hyride Generation Flow Injection-AAS Using A Mixed Acid as A Pretreatment Agent, *Analytical Sciences*, Vol. 17, 1067-1071, 2001.

Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, 142 s., Kayseri, 1997.

Sathrugnan, K. and Hirata, S., Determination of Inorganic Oxyanions of As and Se by HPLC-ICPMS, *Talanta*, Vol. 64, Issue 1, 237-243, 2004.

Schuetz, M., Investigations into The Effect of An The Correction for Background Absorption in Continium Source Atomic Absorption, Ph.D Thesis Technical University of Berlin, Germany, 1997.

Shemirani, F., Baghdadi, M. and Ramezani, M., Preconcentration and Determination of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Tap Water and Total Arsenic in Biological Samples by Cloud Point Extraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 65, 882-887, 2005.

Shraim, A., Chiswell, B. and Olszowy, H., Use of Perchloric Acid as a Reaction Medium for Speciation of Arsenic by Hyride Generation-Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 125, 949-953, 2000.

Simon, S., Tran, H., Pannier, F. and Potin-Gautier, M., Simultaneous determination of Twelve Inorganic and Organic Arsenic Compounds by Liquid Chromatography-Ultraviolet Irradiation-Hyride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1024, 105-113, 2004.

Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J., *Analitik Kimya Temelleri (7.Baskı)*, Bilim Yayıncılık, 2. Cilt, 497-870, Ankara, 1999.

- Skoog, D. A., West, D. M. and Nieman, T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri* (1.Baskı), 849 s., Ankara, 1998.
- Soto, E. G., Lojo, M. C. V., Rodríguez, E. A., Dourado, J. N., Rodríguez D. P. and Fernández E. F., *Speciation of Inorganic and Organic Arsenic in Marine Sediments From La Coruña Estuary*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 713-715, 1996.
- Sun, B., Macka, M. and Haddad P. R., *Speciation of Arsenic and Selenium by Capillary Electrophoresis*, *Journal of Chromatography A*, 1039, 201-208, 2004.
- Sun, Y. C., Yang, J. Y., *Simultaneous determination of Arsenic(III,V), Selenium(IV,VI) and Antimony(III,V) in Natural Water by Coprecipitation and Neutron Activation Analysis*, *Analytical Chimica Acta*, Vol. 395, Issue 2-3, 293, 1999.
- Sungur, S. K. ve Akseli, A., *Seperation and Determination of Rare Earth Elements by Dowex 2-x8 Resin Using Sodium Trimetaphosphate as Elution Agent*, *Journal of Chromatography A*, Vol. 874, Issue 2, 311-317, 2000.
- Sweileh, J. A. and El-Nemma, E. M., *On-line Elimination of Spectral Interference of Iron Matriks in The Flame Atomic Absorption Determination of Zinc by Anion-Exchange Seperation*, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 523, Issue 2, 287-292, 2004.
- Walsh, A., Shelton, J. P. and Russel, B. J., *An Atomic-Absorption Spectrophotometer and Its Application To The Analysis Of Solutions*, *Spectrochimica Acta*, Vol. 8, Issue 6, 317, 1957.
- Welz, B., *Atomic Absorption Spectrometry*, Second Ed., VCH Verlagsgesselscheft, Weinheim, 19-349, 1985.
- Yağmur, F. ve Hancı, İ. H., *Arsenik*, *STED*, 11(7), 250-251, 2002.

Yalei, C., Wenqi, Q., Jieshan, C. And Mou-sen, C., Determination of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Environmental Samples by Coprecipitation with Zirconium Hydroxide and Pre-Atomization Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 8, 379-381, 1993.

Yu, C., Cai, Q., Guo, Z., Yang, Z. and Khoo, S. B., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Study of The Retention Behavior of Arsenic Species on Various Solid Phase Extraction Cartridges and Application in Arsenic Speciation, *Spectrochimica Acta, Part B* 58, 1335-1349, 2003.

Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. And Atsuya, I., Differentiel Determination of Trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Seawater by Solid Sampling Atomic Absorption Spectrometry After Perconcentration by Coprecipitation with A Nickel-Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex, *Analytica Chimica Acta*, 508, 99-105, 2004.

Zhang, Y. and Frankenberger Jr, W. T., Speciation of Selenium in Plant Water Extracts by Ion Exchange Chromatography-Hyride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *The Science of The Total Environment*, Vol. 269, Issue 1-3, 39-47, 2001.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Ayşen (ÖZDAĞ) HÖL

Ana Adı: Arife

Baba Adı: Ömer

Doğum Yeri ve Tarihi: Araau/İSVİÇRE, 29.12.1980

Lisans Eğitimi ve Mezuniyet Tarihi: Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü, Temmuz 2001

Çalıştığı Yer: Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Bildiği yabancı dil: İngilizce

Mesleki Etkinlikleri:

1. **A. Özdağ**, Ü. Divrikli, L. Elçi, N. Horzum, Denizli Çevresinde Yetişen Yenilebilir Yeşil Bitkilerde Eser Metal Derişim Düzeyleri (Poster), XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kafkas Üniversitesi, Kars, 5-9 Temmuz 2004.
2. L. Elçi (proje Yürütücüsü), **A. Özdağ (Proje Yardımcısı)**, Su Örneklerinde Katı Faz Ekstraksiyonu ile İnorganik Arsenik Türlemesi ve Tayini, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Aralık 2004.