

**AKIŞA ENJEKSİYONLU (ON-LİNE) KATI FAZ ÖZÜTLEME  
YÖNTEMİYLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

---

**Berrin BÜKE**

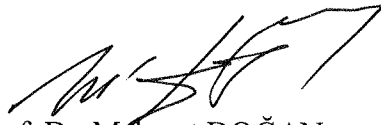
**Danışman: Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ**

**Temmuz, 2006**

**DENİZLİ**

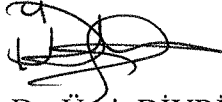
## YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Berrin Büke tarafından Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ yönetiminde hazırlanan “Akışa Enjeksiyonlu (On-Line) Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Jüri Başkanı



Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Jüri Üyesi(Danışman)



Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

Jüri Üyesi

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

**Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL**

**Müdür**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayış gösteren, beni olumlu yönde yönlendiren ve benden her türlü konuda desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ' ye ve ikinci danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarım boyunca beni destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Latif ELÇİ' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Uzman Abdullah AKDOĞAN, Arş. Gör. Aslıhan ARSLAN KARTAL, Arş. Gör. Ayşen HÖL ve Arş. Gör. Sevil ZENCİR' e ve her zaman yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Kimya bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Sürekli ilgi ve desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme, nişanlım Alper ÇELİKKAYA' ya, Berna BAYHAN' a ve Nurten ÖZKAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza: 

Öğrenci Adı Soyadı: Berrin BÜKE

**ÖZET****AKIŞA ENJEKSİYONLU (ON-LİNE) KATI FAZ ÖZÜTLEME  
YÖNTEMİYLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ**

BÜKE, Berrin  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD  
Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Temmuz 2006, 61 Sayfa

Bu çalışmada, çeşitli örneklerdeki bakırın akışa enjeksiyonlu (hat-üstü) katı faz özütleme yöntemiyle deriştirilmesi ve tayini için duyarlı, hızlı ve pahalı olmayan bir alevli AAS ile kombine edilebilen bir yöntem geliştirildi.

Çalışmada, mini kolonun hat üstü tekniğe adaptasyonunu sağlamak için peristaltik pompa ve bağlantı borularından oluşan sistem kullanıldı. Mini kolona, belirli miktarda ve optimize edilecek boyutta Chromosorb-105 reçinesi dolduruldu. Çalışma şartları 0,03 µg/mL Cu için 200 mg reçine ve pH 5 olarak belirlendi. Peristaltik pompa yardımıyla belirli akış hızında model çözelti kolondan geçirildi. Deriştirme işleminden sonra, kolonda tutunan bakır 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elue edildi. Yöntemin optimizasyonu için örnek çözeltisini pH'ı, eluent türü ve derişimi, eluent hacmi, örnek ve eluent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi değişik analitik parametrelerin etkisi değerlendirildi. Optimum çalışma koşulları altında bakır için geri kazanma verimi % 102 ± 1, bağıl standart sapma ise % 1'dir. Bakır için gözlenebilme sınırı 1,67 µg/L olarak bulundu. Geliştirilen yöntem içme suyu ve çeşitli kaynak suyu örneklerine uygulandı.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır; Chromosorb-105; Akışa enjeksiyonlu (hat-üstü) katı faz özütleme; Atomik absorpsiyon spektrometresi

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN  
Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ  
Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

**ABSTRACT****THE PRECONCENTRATION OF COPPER WITH FLOW  
INJECTION (ON-LINE) SOLID PHASE EXTRACTION METHOD**

BÜKE, Berrin

M. Sc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ

July 2006, 61 Pages

In this study, a sensitive, fast and not expensive method which can be combined with a flame AAS was developed for determination and pre-concentration of various samples of copper with a flow-injection (on-line) solid phase extraction method.

A system consisting of peristaltic pumps and tubings has been used for adaptation of the mini column to on-line technique. Chromosorb-105 resin at a certain volume and at a level which can be optimized was filled to the mini column. The working conditions of 200 mg resin and pH 5 was determined for 0,03 µg/mL Cu. The model solution was passed through the column at a specific flow rate. After preconcentration with the help of peristaltic pump. The remained Cu in the column was eluted with 1 M HNO<sub>3</sub> solution. The effect of various analytic parameters such as; the pH of the sample volume and the effect of different ions were evaluated for the optimization of the method. The recovery range for Cu at optimum work conditions is 102 ± 1 %, and relative standart deviation is 1 %. The detection limit for Cu was found 1,67 µg/L. This developed method used in drinking water and various spring water samples.

**Keywords:** Copper; Chromosorb-105; Flow injection (on-line) solid phase extraction; Atomic absorption spectrometer

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Assoc. Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
Özet .....	iv
Abstract .....	v
İçindekiler .....	vi
Şekiller Dizini .....	ix
Tablolar Dizini .....	x
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI .....	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ VE AKIŞA ENJEKSİYON ANALİZLERİ .....	4
2. 1. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi .....	4
2.1.1. Giriş.....	4
2.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	5
2.1.2.1. Işık Kaynakları .....	6
2.1.2.2. Atomlaşma ve Absorpsiyon Ortamı.....	7
2.1.2.3. Monokromatörler .....	9
2.1.2.4. Dedektörler.....	9
2.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler ve Önlenmesi .....	10
2.1.3.1. Kimyasal Girişimler .....	10
2.1.3.2. İyonlaşma Girişimleri .....	10
2.1.3.3. Fiziksel Girişimler.....	10
2.1.3.4. Spektral Girişimler .....	11
2.1.3.5. Zemin Girişimleri .....	11
2.1.4. Duyarlık ve Gözlenebilme Sınırı .....	11
2.2. Akışa Enjeksiyon Analizleri .....	12
2.2.1. Akışa Enjeksiyonun Tanımı.....	12
2.2.2. Akışa Enjeksiyon Modülü.....	13

2.2.3. Akışa Enjeksiyon Teknikleri.....	14
2.2.4. Akışa Enjeksiyonlu Analizin (FIA) Temel Prensipleri.....	16
2.2.5. Akışa Enjeksiyonlu Analiz İçin Cihaz .....	17
2.2.5.1. Sıvı Yürütücü Cihazlar.....	17
2.2.5.2. Enjeksiyon Valfları .....	19
2.2.5.3. Taşıma Kanalları ve Bağlantıları .....	19
2.2.5.4. Alıcı (Dedektör) .....	19
2.2.5.5. Karıştırma Reaktörleri.....	20
2.2.6. Akışa Enjeksiyonlu Analizle Yapılan Bazı Çalışmalar .....	20
<b>3. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ .....</b>	<b>24</b>
3.1. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar.....	25
3.1.1. Eser Element Kaybı.....	25
3.1.2. Kirlenme.....	25
3.1.3. Basıtlık ve Hız.....	25
3.1.4. Örnek Miktarı.....	26
3.2. Zenginleştirme Yöntemleri .....	26
3.2.1. Katı Faz Özütleme Yöntemi .....	27
3.2.1.1. Çalkalama Tekniği .....	29
3.2.1.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	30
3.2.1.3. Kolon Tekniği .....	30
3.3. Chromosorb-105 Reçinesi .....	31
3.4. Bakır ve Önemi .....	32
3.4.1. Bakır İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Tayini.....	33
<b>4. DENEL BÖLÜM .....</b>	<b>36</b>
4.1. Materyal .....	36
4.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	36
4.1.2. Peristaltik Pompa .....	36
4.1.3. Mini Adsorpsiyon Kolonu .....	36
4.1.4. pH metre.....	36
4.2. Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması .....	36
4.2.1. Stok Çözelti.....	36
4.2.2. Hidroklorik Asit Çözeltileri .....	37



4.2.3. Nitrik Asit Çözeltileri.....	37
4.2.4. Okzalik Asit Çözeltisi .....	37
4.2.5. Sitrik Asit Çözeltisi .....	37
4.2.6. Asetik Asit Çözeltisi .....	37
4.2.7. Pirokateşol Mavisi (C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> S) Çözeltisi .....	37
4.2.8. Tampon Çözeltiler.....	37
4.3. Deriştirme Yöntemi ve Uygulama .....	38
4.3.1. Mini Adsorpsiyon Kolonu ve Hazırlanması .....	38
4.3.2. Chromosorb -105 Dolgulu Mini Kolonda Zenginleştirme İşlemi.....	39
4.3.3. Musluk Suyu Analizi .....	40
4.4. Deneysel Sonuçlar.....	40
4.4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti pH'nın Etkisi.....	41
4.4.2. Bakırın Geri Kazanılmasına Eluent Türü ve Eluent Derişiminin Etkisi ....	43
4.4.3. Bakırın Geri Kazanılmasına Eluent Hacminin Etkisi .....	44
4.4.4. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti ve Eluent Akış Hızlarının Etkisi .....	45
4.4.5. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti Hacminin Etkisi .....	46
4.4.6. Bakırın Geri Kazanılmasına Yabancı İyon Etkileri .....	46
4.4.7. Uygulama: İçme Suyu Örneklerinde Bakır Tayini .....	47
4.4.8. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi.....	48
5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	52
6. KAYNAKLAR .....	55
7. ÖZGEÇMİŞ .....	61

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri .....	6
Şekil 2.2 Oyuk katot lambası .....	6
Şekil 2.3 Basit bir FIA modülünün temel bileşenleri.....	14
Şekil 2.4 FIA' da sürekli akış tekniklerinin şematik görünümü .....	15
Şekil 2.5 Programlanabilir akış tekniğinin şematik görünümü.....	15
Şekil 2.6 Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi .....	17
Şekil 2.7 Akışa enjeksiyonlu analiz (FIA ) için blok diyagram .....	17
Şekil 2.8 Peristaltik Pompa .....	18
Şekil 3.1 Polimetilmetakrilat kopolimeri .....	32
Şekil 4.1 Hat üstü katı faz özütleme.....	40
Şekil 4.2 Ligand yardımıyla Cu'ın geri kazanılmasına pH'ın etkisi.....	41
Şekil 4.3 Ligand ilavesiz çözeltilerden Cu' ın geri kazanılmasına pH'ın etkisi .....	42
Şekil 4.4 Bakırın 1 M HNO <sub>3</sub> 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu.....	50
Şekil 4.5 Hat üstü kolon tekniği ile bakırın 1 M HNO <sub>3</sub> 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu .....	50

## TABLOLAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1 Alev Sıcaklıkları .....	8
Tablo 4.1 HCl ve NaOH yardımıyla hazırlanan çözeltilerden bakırın geri kazanımı.....	42
Tablo 4.2 Ligand yardımıyla bakırın geri kazanılmasına eluent türü ve eluent derişiminin etkisi .....	43
Tablo 4.3 Ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent türü ve eluent derişiminin etkisi.....	44
Tablo 4.4 Ligand yardımıyla ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent (1 M HNO <sub>3</sub> ) hacminin etkisi .....	44
Tablo 4.5 Ligand yardımıyla ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent akış hızının etkisi.....	45
Tablo 4.6 Ligand yardımıyla bakırın geri kazanılmasına numune akış hızının etkisi .....	45
Tablo 4.7 Ligand ilaveli ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına numune hacminin etkisi .....	46
Tablo 4.8 Bakırın geri kazanılmasına matriks iyon etkisi.....	47
Tablo 4.9 PAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'ne ait musluk suyu analiz sonuçları.....	48
Tablo 4.10 Musluk suyu örneğindeki bakır iyonlarının geri kazanma değerleri ... ..	48
Tablo 4.11 Bakırın ortalama geri kazanma değerleri ve ortalama değerlerin kesinliği ..	49

## 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerde mg/L ve µg/L derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir. Günümüzde hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişmeye paralel olarak eser element analizlerinin önemi artmıştır. Toprak, atmosfer, nehir, göl, deniz suyu, mineraller, kayalar v.b. ortamlardaki eser elementler ile meteorlar, ay yüzeyindeki toprak ve kayalar gibi kozmik maddelerdeki eser elementlerin tayini bilgi edinme, ekonomi, çevre kirliliği, sağlık ve beslenme gibi nedenlerle önemlidir. Diğer yandan inorganik eser analiz, fizik bilimi ve endüstride de çok önemlidir. Çünkü yüksek saflıktaki metallerde ve yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, magnetik, mekanik, nükleer ve optiksel özelliklerinde de büyük öneme sahiptir.

Eser elementlerin tayini, yaygın olarak spektroskopik ve elektroanalitik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik teknikler içerisinde en çok alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) kullanılmaktadır. Genellikle alevli AAS ile uygun matrikslerde mg/L'lik derişim düzeyindeki eser element tayinleri doğrudan yapılabilmektedir. Elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de birçok element için bu derişim µg/L düzeyine düşmektedir. Ancak katı örneklerin çözülmesinde kullanılan asitleri de içeren yüksek matriks bileşenleri, sulu ortamda hazırlanan kalibrasyon standartlarının kullanıldığı aletli tekniklerle tayinlerin doğruluğunu bozar. Bu nedenle, µg/L düzeyindeki elementlerin tayini, hem alevli hem de elektrotermal AAS'de sırasıyla düşük derişim ve matriks etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Bu problemleri önlemek için, eser element analizinde tayin öncesi bir deriştirme-ayırma (zenginleştirme) işleminin uygulanması zorunludur. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında, sıvı-sıvı özütlemesi, katı-faz özütlemesi, birlikte çöktürme, elektrobiriktirme, iyon değiştirme önemli uygulama alanlarına sahiptir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz, ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesinden dolayı, etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, bir kolon içerisine sabit faz olarak kullanılan katı fazın doldurulması ve kolon boyunca sıvı örneğin geçirilmesi şeklinde yaygın olarak

kullanılmaktadır. Katı tanecikler tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir çözücü ile yıkanarak kolondan uzaklaştırılırlar.

Katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. İyon değiştirici olarak katyon ve anyon değiştirici reçineler, adsorban olarak da Chelex-100, C-18, silikajel, aktif karbon, Amberlite serisi reçineler ve chromosorb türü reçineler kullanılmaktadır. Adsorpsiyona dayanan katı faz özütleme yöntemlerinde analit nötral bir forma (şelat veya iyon çifti gibi) çevrildikten sonra adsorban ile etkileştirilmektedir.

Katı faz özütleme yöntemi, hat-dışı (off-line) ve hat-üstü (on-line) uygulanabilmektedir. Bunlardan ikincisi diğerine göre daha yenidir. Hat-üstü uygulamalar akışa enjeksiyon sistemi içinde kullanılmaktadır. Akışa enjeksiyon sadece zenginleştirme yöntemlerinde kolaylık sağlamakla kalmaz, seyreltme, çözme ve reaktif ilavesi gibi işlemlerinin otomatik olarak yapılmasına imkan vermektedir. Akışa enjeksiyon ile yapılan işlemler kapalı olduğundan kontaminasyon riskleri en aza indirgenir.

Yukarıda kısaca değinilmeye çalışılan akışa enjeksiyon tekniğinin kullanım alanlarının çok geniş olması bu tekniği önemli kılmaktadır. Özellikle zenginleştirme yöntemlerinin bu teknikle gerçekleştirilebilmesi,  $\mu\text{g/L}$  düzeyinde element tayinleri için gerekli olan pahalı aletler yerine daha ucuz alet kullanımına da imkan vermesi akışa enjeksiyon tekniğinin önemini göstermektedir.

Bu tezin temel amacı, hat dışı katı faz ekstraksiyon yönteminin hat üstü tekniğe adaptasyonunu sağlamaktır. Bu şekilde daha kimyasal hijyenik bir çalışma ortamı sağlanmış olacağı gibi reaktif girdi miktarları azaltılacak ve daha küçük örnek miktarı ile çalışma olanağı sağlanacaktır. Literatürde, bakır elementinin Chromosorb-105 dolgulu küçük bir kolon ile hat üstü deriştirilmesi yönündeki çalışmaların bulunmaması nedeniyle, bu amacı gerçekleştirmek için, basit bir sistem düşünüldü. 200 mg reçine ile hazırlanan 6 cm'lik uzunluk ve 0,4 mm çapında mini kolonun kullanıldığı bu çalışmada bakır (II) iyonlarının tampon çözelti ile pH'sı 5'e ayarlanan model çözeltilerden geri kazanılabildiği görüldü. Sistem çeşitli değişkenler yönünden değerlendirildikten sonra,

laboratuvarımızın içme suyu örneğindeki bakır tayinine geliştirilecek olan yöntemin uygulanabilirliği de araştırıldı.

## 2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ VE AKIŞA ENJEKSİYON ANALİZLERİ

### 2.1. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

#### 2.1.1. Giriş

Atomik spektroskopi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanır. Uyarılmış haldeki atomların ışın yaymasına dayanan atomik spektroskopi yöntemlerine atomik emisyon spektroskopisi denir. Temel haldeki element atomlarının ışın absorpsiyonuna dayanan yöntemlere de atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) denir. Absorbans değeri temel haldeki atom sayısı, dolayısıyla elementin derişimiyle orantılıdır. Bu nedenle absorplanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılır.

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

5000 K'nin altındaki sıcaklıklarda, element atomlarının büyük bir kısmı temel hal enerji düzeyinde olduğundan, AAS'de temel enerji düzeyinden geçişler şiddetlidir. Sıcaklığın artmasıyla temel enerji düzeyindeki atom sayısı hızla azalır. Temel enerji düzeyinden bir üst enerji düzeyine olan rezonans geçişleri; rezonans hattı şiddetinin büyük olması, maksimum absorpsiyon göstermesi ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesi gibi sebeplerden dolayı, AAS'de tercih edilen ve en çok yararlanılan geçişlerdir.

Absorpsiyon hatları normalde çok dardır. Ancak pratikte tüm spektral hatlar gibi absorpsiyon hatları da belirli bir genişliğe sahiptir. 2000–3000 K sıcaklıklarda absorpsiyon hatlarının genişliği 0,002 nm'dir. Hat genişliğini etkileyen faktörler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- *Doğal genişleme*, uyarılmış düzeydeki bir atomun sınırlı bir ömre sahip olmasının sonucu ortaya çıkar. Diğer faktörlere göre ihmal edilebilir büyüklüktedir ( $10^{-5}$  nm).

- Doppler genişlemesi, absorpsiyon yapan atomların kaynağa göre hızlarındaki farklılıklardan dolayı farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaları sonucu oluşur. Elementin atom ağırlığına, dalga boyuna ve kaynağın sıcaklığına bağlıdır.

- Basınc genişlemesi, yabancı gaz molekül ve atomları ile absorpsiyon yapan atomların çarpışmaları sonucu oluşur. Çalışılan elementin atom ağırlığına, ortamın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır.

- Rezonans genişlemesi, absorpsiyon yapan atomların birbiriyle olan çarpışmalarının sonucu oluşur. Rezonans genişlemesi derişimle artar. AAS'de ihmal edilecek düzeydedir.

- Stark genişlemesi, bir atomun enerji düzeylerinin elektrik alanında yarılmasıyla ortaya çıkar.

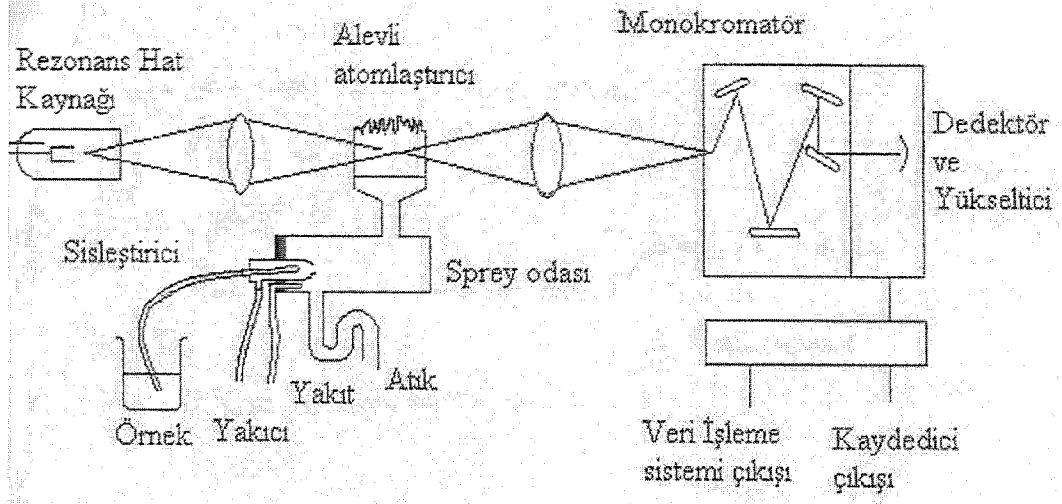
- Zeeman genişlemesi, kuvvetli manyetik alanın etkisiyle atomik spektral hatların çok az farklı dalga boylarındaki bileşenlere ayrılması sonucu oluşur. Bileşenler arasındaki dalga boyu farkı, uygulanan manyetik alanın kuvvetiyle orantılıdır.

- İnce yapı genişlemesi, çekirdek spini ile elektronların spinleri etkileşerek, atomun elektronik enerji düzeylerinde küçük değişmeler olur. Bu nedenle spektral hatlar, ayırıcılığı yüksek monokromatörlerle incelendiğinde, birbirine çok yakın hatlardan oluştuğu gözlenir. İzotoplar da aynı etkiyi gösterir. Bu yolla oluşan genişlemeye de ince yapı genişlemesi denir.

### 2.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Temel haldeki analiz elementi atomları üzerine absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, örnek üzerine gelen ve absorblanan ışık şiddetlerinin ölçülmesi, atomik absorpsiyon spektroskopisinin temelini oluşturur. Atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğerlerinden ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşur. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



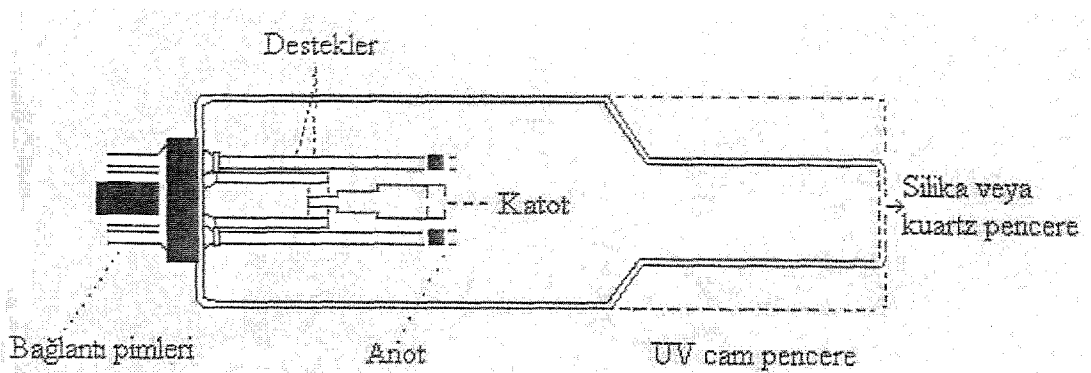


Şekil 2.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri

### 2.1.2.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. AAS'de kullanılan başlıca ışık kaynakları oyuk katot lambaları, yüksek ışmalı oyuk katot lambaları, gaz boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır.

Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi inert bir gazla doldurulmuş, metal bir anot ve silindirik şekilde katotdan oluşan cam çeperli bir tüptür. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot ise analiz elementinin çok saf metali veya uygun alaşımından yapılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Oyuk katot lambası

Lambaya uygulanan 100–400 V'luk gerilimde 2–40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip inert gaz iyonları meydana gelir. Bu iyonlar gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar.

### 2.1.2.2. Atomlaşma ve Absorpsiyon Ortamı

Atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlarda temel düzeyde atomlar oluşturmaktır. Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır ( Merritt ve Settle 1981, Uzun 1999).

*Alevli Atomlaştırıcılar:* Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir aleve bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşmeleri bu iki bölgede farklı farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH-, H-, CN-) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir. Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıktıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azot protoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azot protoksit/asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 2.1' de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

**Tablo 2.1** Alev sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal Gaz	Hava	1800

Alevli atomlaştırmada atomlaştırıcının etkinliği üç ana bölüme bağlıdır. Bunlar sisleştirici (Nebulizer), püskürtme ocağı ve alev başlığıdır. Bu kısımlar kullanılan aletten alete farklılıklar göstermesine karşın hepsinde de amaç, sıvı örneklerin herhangi bir değişim ve girişime yol açmadan en etkili biçimde aleve taşınmasıdır. Örnek, aleve sisleştirici sistemler vasıtasıyla gönderilir (Yıldız ve Genç 1993, Kuşç 1994).

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri aleve kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi aleve geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma basamağında kademe kademe nötral atomlar ya da radikallere parçalanır.
- Bu nötral atomların bir bölümü aleve bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal oksitleri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, yakıcı-yanıcı gaz bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış düzeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve

elementin uyarma enerjisine bağlı olarak değişir. Her bir elementin en uygun atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceği uygun alev ykseklieği seçilmelidir.

Laminer ya da n karıştırmalı atomlaştırıcılarda zltinin ancak çok az kısmı aleve geçer. Atomlaşma ortamı olarak alevin kullanıldığı sistemlerde aleve ulaşan aerosolde bulunan örneğin yalnızca %10'u atomlaşabildiğinden dolayı bu sistemlerde duyarlılık sınırlıdır. Alev gazlarının yüksek miktarı, aleve aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağlı yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevde bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder.

*Alevsiz Atomlaştırıcılar:* Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2–3 cm uzunluğunda ve 0,5–0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

### 2.1.2.3. Monokromatörler

Monokromatrn görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS' de monokromatör olarak prizma veya grating kullanılır.

### 2.1.2.4. Dedektörler

AAS' de ışık sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı dedektörler kullanılır. Fotooğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için  $1.7 \times 10^7$  elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

### 2.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler ve Önlenmesi

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya dolayısıyla sonuçların hatalı bulunmasına neden olan etkilere girişim (interferens) denir. Girişimler negatif ve pozitif yönde ortaya çıkabilir. Girişimler sebeplerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılabilir. (Skoog vd 1997).

#### 2.1.3.1. Kimyasal Girişimler

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon, katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Kimyasal girişimleri önlemenin en iyi yolu, girişime sebep olan element veya iyonla kararlı bileşik oluşturacak serbestleştirici veya koruyucu reaktif ilave edilmesidir. Ayrıca ortam benzetme ve standart ekleme yöntemleri de kullanılabilir.

#### 2.1.3.2. İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir. Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azot protoksit / asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır.

#### 2.1.3.3. Fiziksel Girişimler

Analiz çözeltisinin vizkozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin aleve geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni analiz çözeltisinde ve standartta oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından,

dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. %5' ten fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki açıkça gözlenir. Bu tür girişim örneğin seyreltilmesi, standart ekleme veya ortam benzetme işlemleriyle önlenabilir.

#### 2.1.3.4. Spektral Girişimler

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS' de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı ya da emisyon bandı ile çakışıyorsa buna moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişim yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma ya da emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

#### 2.1.3.5. Zemin Girişimleri

Ortamda bulunan molekül ve radikallerin spesifik olmayan ışık kayıplarına yol açması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması sonucu oluşur. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansda artışa neden olduğundan dolayı, tayinlerin doğruluğunu bozar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çift hat, sürekli ışık kaynağı, Zeeman ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tamamında toplam absorbans ve zemin absorbansı ayrı ayrı ölçülür, bunlar arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansını verir.

#### 2.1.4. Duyarlık ve Gözlenebilme Sınırı

Duyarlık; birim derişim başına ölçülen sinyaldeki değişme olarak tanımlanır ve kalibrasyon doğrusunun eğimine eşittir.

Gözlenebilme sınırı ise teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişim olarak tanımlanır ve  $x = \bar{x}_{k\ddot{u}r} + 3S_{k\ddot{u}r}$  ile bulunan derişimdir.  $\bar{x}_{k\ddot{u}r}$ ,  $k\ddot{u}r$  çözeltinin ortalama

sinyali (en az 20 ölçüm) ve  $S_{kor}$ 'de standart sapmasıdır. Bulunan x absorbans biriminde olup, x'e karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.

Alevli atomlaştırıcıda, metaller için gözlenebilme sınırı  $3 \cdot 10^{-4} - 20 \mu\text{g/mL}$  arasında bulunurken, grafit fırında bu 10 – 1000 defa daha düşüktür. Bu derişim düzeylerine eser derişim, tayin edilen elemente eser element denir. Alevde ppm, grafit fırında ppb düzeyinde tayin mümkündür. Alevli tayinlerin kesinliği grafit fırından daha iyidir. Yani sinyalleri daha kararlıdır. Alev daha kesin sonuç verir. Buna karşılık grafit fırında sinyallerin birbirine uyumluluğu daha azdır. Bağıl hata alevde %1 – 2 büyüklüğündedir. Bu hata binde birlere düşürülebilmektedir. Grafit fırındaki hata alevdekinin 5 – 10 katı kadardır. Derişim düştükçe hata artar. Tekrarlanabilirlik azalır daha düşük derişimlerde ölçüm yapılabilir. Kalibrasyon doğrusunun uç noktaları hatanın fazla olduğu bölgelerdir.

## 2.2. Akışa Enjeksiyon Analizleri

Son yirmi yıldır analitik kimya alanında eser analize yönelik çalışmaların büyük bir kısmı akışa enjeksiyonu esas almaktadır. Hatta daha önce geliştirilmiş klasik özütleme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme gibi teknikler akışa enjeksiyona uygulanarak, reaktif miktarı azaltılarak ve kapalı ortamda işlemler gerçekleştirilerek eser analizde önemli bir problem olan kontaminasyon riskleri azaltılmıştır. Diğer yandan gerekli örnek hacmi birkaç mililitre düzeyine düşürülmüştür. Akışa enjeksiyon diğer analiz işlemlerinde de önemli kolaylıklar sağlamıştır.

### 2.2.1. Akışa Enjeksiyonun Tanımı

Akışa enjeksiyonlu analiz, geniş bir uygulaması olan tekniklerden birisi olup, çok çeşitli aletle çok farklı şekillerde kullanılmıştır. Sadece farklı aletlerle değil, pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemiyle de kombine edilmiştir. Bu yüzden (FIA) akışa enjeksiyon ile ilgili sürekli değişen tanımlar yapılmıştır.

FIA için ilk tanımlama 1981 'de Ruzicka ve Hansen tarafından yapılmıştır. Bu tanım "FIA uygun bir sıvının hareketli dağılmayan sürekli akıntısına bir sıvı örneğın enjeksiyonunu esas alan yöntemdir" şeklinde ifade edilmiştir. Enjekte edilen örnek hareketli bir bölge (zone) oluşturur ve bu sürekli olarak analite özgü sinyal oluşturan bir alıcıya doğru taşınır.

FIA ile ilgili çalışmalarını ile tanınan ve Çin'de Kurulu FIA enstitüsü direktörü Z. Fang, FIA'yı 1992'de dengede olmayan örnek manipülasyonu olarak ifade etmiştir. Bilindiği gibi klasik analitik kimyada kullanılan analiz ve ayırma yöntemleri dengeyi esas alır. Örneğin gravimetri çökelme dengesini esas alırken, ekstraksiyon dağılma dengesine dayanır. FIA, yüksek performanslı sıvı kromatografisine (HPLC) çok benzemekle beraber FIA'nın en ayırıcı yönü FIA'nın bir denge olayına dayanmamasıdır. Ayrıca FIA, başlıca kantitatif analizde geleneksel olarak cam kaplarla yapılan işlemlerin (çözme, reaksiyon gerçekleştirme gibi) yerini alarak bir çözelti elde etme tekniğidir. Ancak günümüzde hat-üstü kolon teknikleriyle de kombine edilerek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Böylece FIA, ayırma tekniklerine de yeni bir boyut getirmektedir. Bu gelişimler nedeniyle Fang, FIA'sı " termodinamik dengenin olmadığı şartlar altında bir akıntı içinde örnek ve reaktif bölgelerinin tekrarlanabilir olarak düzenlendiği bir akış analiz tekniğidir" şeklinde tanımlamıştır.

### 2.2.2. Akışa Enjeksiyon Modülü

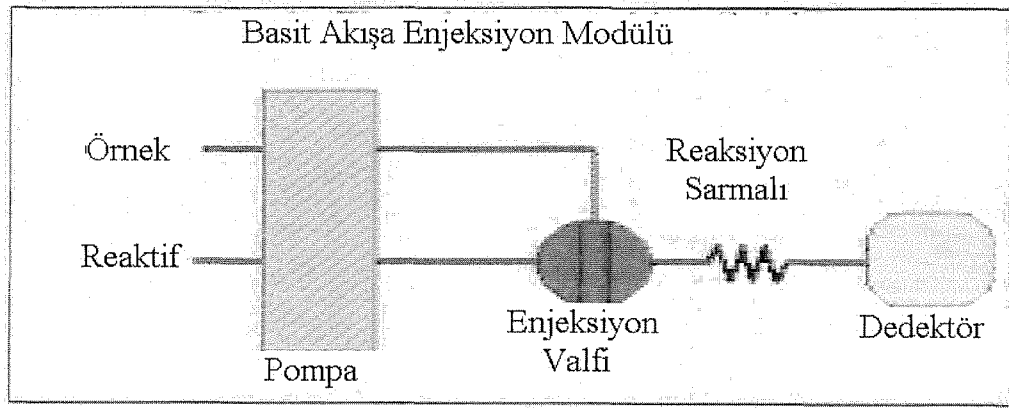
Modern FIA sistemi genellikle; yüksek özellikli çok kanallı peristaltik pompa, bir enjeksiyon valfi, bir örnek sarmalı, fotometrik akış hücresi, dedektör ve bir otomatik örnekleyciden oluşur (Şekil 2.3). İlave parçalar kimyasal reaksiyonların hızını arttırmak için bir akım içinde ısıtıcı, numune reaksiyonu için sütunlar, kabarcık önleyici ve partikülleri kaldırmak için filtreden ibarettir. Tipik FIA akım oranı her dakikada 1 mL'dir. Tipik numune hacmi tüketimi her numunede 100 µL ve tipik örnekleme sıklığı her dakikada 2 numunedir. FIA analizleri örnek konsantrasyonu doğruluğunda düşük yüzdeleri sonuçlar verir.

Pompa dar çaplı bir tüp (iç çapı 0,5- 0,8 mm) aracılığı ile dedektöre doğru bir veya daha fazla akış göndermekle görevlidir. Bu akımlar; reaktifler, çözücüler, tampon ya da diğer ortamlar olabilir. Enjeksiyon valfi, taşıyıcı akım içerisine herhangi bir örneğin çok küçük bir hacmini (genellikle <100 µL ) periyodik olarak gönderir. Bu örnek dedektöre ulaştığında yürütücü sıvılar örnek ve reaktifi tayin edilebilir bir tür oluşturmak için kimyasal reaksiyon ile karışır.

FIA örnekleri süratle çalışan bir sürekli akım metodudur. Peristaltik pompa, örnekleri numune taşıyıcıdan enjeksiyon valfi içine iter. Sistem içindeki reaktifler sürekli olarak sistem aracılığı ile pompalanır. Örnek, bir veya daha fazla sayıdaki enjeksiyon valfi ile bağlantılı numune spirali içerisine yüklenir. Enjeksiyon valfi daha



sonra taşıyıcı sistem ile uygun numune spiriline bağlanır. Örnek ve reaktif daha sonra reaksiyon modülünde karışır. Orada numune seyreltme ile ayrılır, ekstrakte edilir, zenginleştirilir. Karışma düzlemsel akış şartları altında sarmal tüpler içerisinde meydana gelir. Detektör içerisindeki numune bölgesine, istenen biyokimyasal reaksiyonlar gerçekleşirken taşınırlar. Dedektör cevabı (floresans, absorbans, kütle spektrumu vs.) analiti belirleyen bir kalibrasyon eğrisi meydana getirir. Pikin alanı ve yüksekliği konsantrasyonla orantılıdır. Bileşimin konsantrasyonunu ölçmek için bilinen konsantrasyonlu örnekle karşılaştırma yapılır.

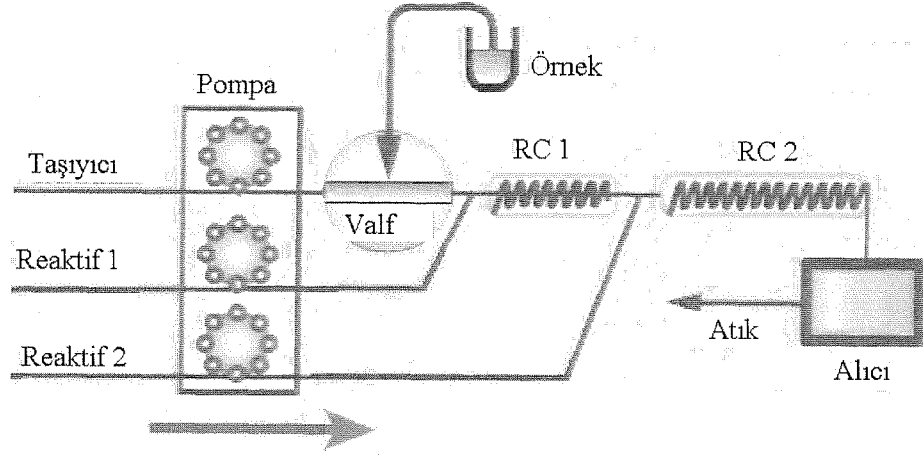


Şekil 2.3 Basit bir FIA modülünün temel bileşenleri.

### 2.2.3. Akışa Enjeksiyon Teknikleri

Otomatik numune işlemi için mikro akışkanlar ya sürekli ya da programlanabilir akım teknikleri ile modül içerisinde taşınmaktadır.

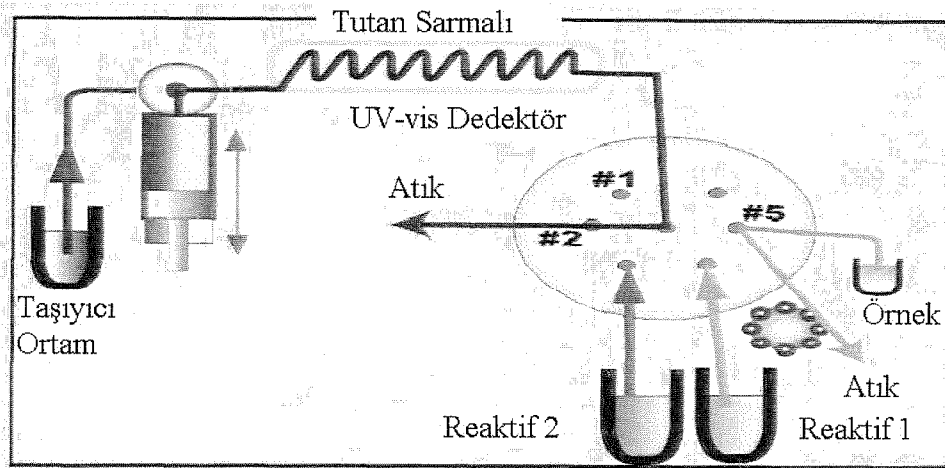
Sürekli Akım Teknikleri; akışa enjeksiyon (FI) ve kromatografi gibi enjektörden detektöre numune taşımak için taşıyıcının sürekli olarak ileri doğru hareket ettiği tekniklerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 FIA' da sürekli akış tekniklerinin şematik görünümü

*Programlanabilir Akış Teknikleri:* ard arda enjeksiyon (SI) ve bundan türeyen Ard Arda Enjeksiyon kromatografisinde bir akım oluşur. Akış, reaktif ile örneği karıştırmak için hızlandırılır. Reaksiyon zamanı ile uygun düştüğünde akış durur ve reaksiyon oranı tepkimeye bağlı olarak belirlenir (Şekil 2.5).

Sürekli akış tekniklerinin avantajı; işlemin şeffaf olmasıdır. Hâlbuki programlanabilir akış teknikleri, analiz-sonuç işlemleri yazılım tarafından kontrol edilebilir olduğundan çok yönlüdür.



Şekil 2.5 Programlanabilir akış tekniğinin şematik görünümü

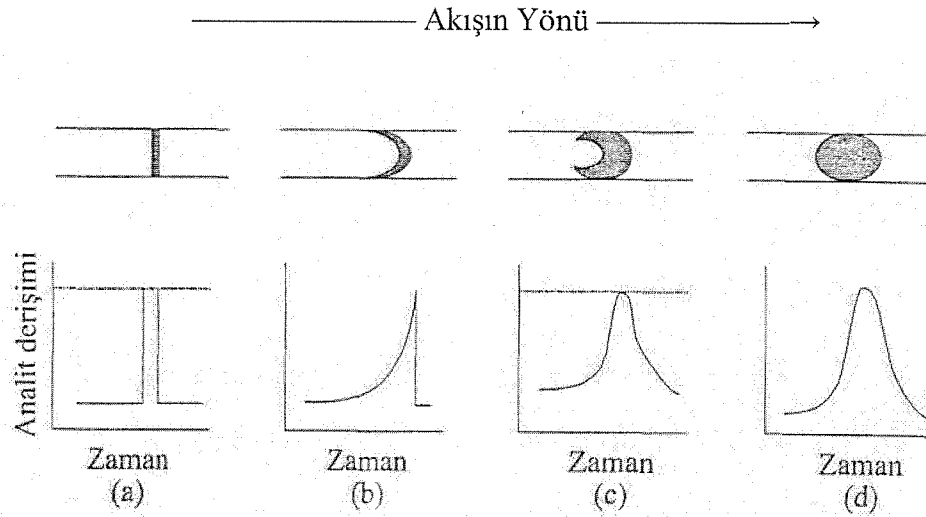
#### 2.2.4. Akışa Enjeksiyonlu Analizin (FIA) Temel Prensipleri

FIA üç temel prensibe dayanmaktadır. Bunlar;

- 1) Numune Enjeksiyonu
- 2) Enjekte edilen numunenin kontrollü dağılımı
- 3) Enjekte edilen numunenin bir derişim grandienti oluşturması ve bunun geçişli bir sinyale dđnüşümü

Bu prensiplerin kombinasyonuyla FIA' da kimyasal dengeye ulaşmadan bir akış hücreyi içinde numunenin geçişindeki analite ait derişim değişimleri alıcıda sürekli algılanan bir sinyal oluşturur.

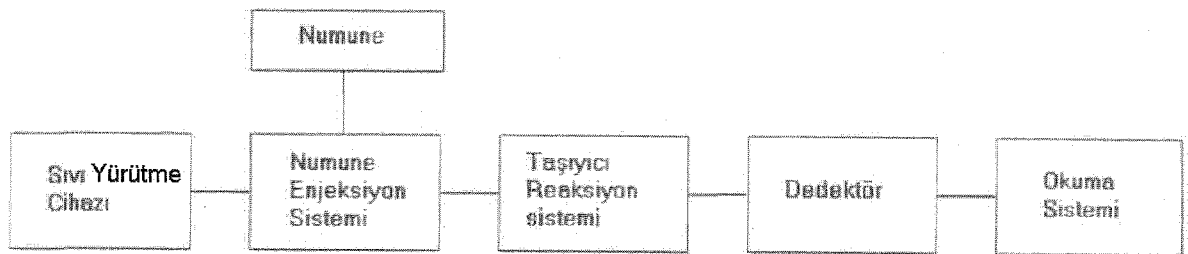
Sinyaller, derişim grandientinde Şekil 2.6a' da gösterilen dikdörtgen derişim profiline sahip olur. Numunenin boru içindeki hareketi sırasında band genişlemesi veya dağılma olayı meydana gelir. Sonuçta oluşan bölgenin şekli iki olay tarafından belirlenir. Bunlardan birincisi, konveksiyon olayıdır ve borunun merkezindeki akışın boru çeperindeki akışa göre daha hızlı olduğu laminer akışta bu olay artar; böylece Şekil 2.6b'de görüldüğü gibi, önden bakıldığında parabol şeklinde ve yandan bakıldığında çarpık şekilli bir bölge meydana gelir. Temelde iki türlü difüzyon meydana gelebilir. Bunlar; radyal veya akış yönüne dik doğrultudaki difüzyon ve akış yönüne paralel difüzyondur. Görüldüğü gibi, bunlardan ikincisi dar borularda önemsizken, radyal difüzyon bu şartlarda daima önemlidir. Gerçekte, düşük akış hızlarında bu durum dağılma olayının ana kaynağı olabilir. Bu gibi şartlar mevcut olduğunda, Şekil 2.6d'de görüldüğü gibi, simetrik dağılma elde edilir. Gerçekte, akış enjeksiyon analizleri genellikle, konveksiyon ve radyal difüzyonun meydana geldiği her iki dağılma şartlarında gerçekleştirilir; bunun sonucunda Şekil 2.6c'de görülene benzer pikler elde edilir. Burada çeperlerden merkeze doğru oluşan radyal dağılmanın, çeperlerindeki analitin temizlenmesi açısından önemli bir görevi vardır ve böylece numuneler arasındaki karşılıklı kirlenme olayı ortadan kalkmış olur.



**Şekil 2.6** Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi, (a) dağılma yok (b) konveksiyonla dağılma, (c) konveksiyon ve radyal difüzyonla dağılma ve (d) difüzyonla dağılma.

### 2.2.5. Akışa Enjeksiyonlu Analiz İçin Cihaz

Akışa enjeksiyon aleti sıvı yürütücü sistem, numune enjeksiyon sistemi, taşıyıcı reaksiyon sistemi, detektör ve okuma sisteminden oluşmuştur. Şekil 2.7'da akışa enjeksiyon için blok diyagram verilmiştir.



**Şekil 2.7** Akışa enjeksiyonlu analiz (FIA) için blok diyagram

#### 2.2.5.1. Sıvı Yürütücü Cihazlar

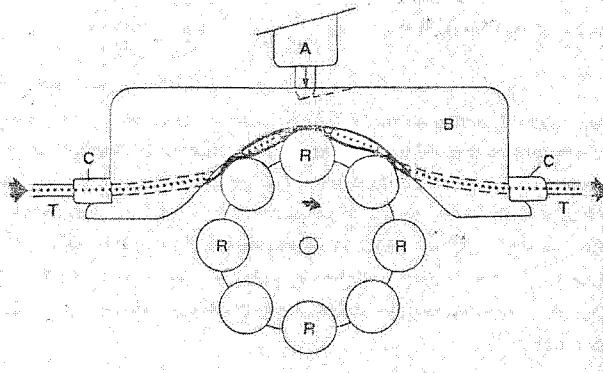
Akışa enjeksiyon analiz sistemlerinde kararlı ve sürekli sıvı akışının sağlanması en basit ve gerekli şarttır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) şiddeti akış

detektörüne bağlı olmasına rağmen, numune akışı pnömatik nebulizerin emmesi ile ayarlanır. Böylelikle özel bir ilerletme sistemine ihtiyaç duyulmaz. Nebulizer emmenin kullanımı rahat olmasına rağmen, FI-AAS uygulamalarında ideal bir ilerletme sistemi bulunduğu için nebulizer kullanmaya gerek duyulmamıştır. Pnömatik nebulizasyonlu FAAS'deki farklılıklardan kaynaklanan fiziksel girişimler iyi şekilde belirlenmelidir. Bu girişimler küçük değişikliklere duyarlıdır. Bu değişiklikler viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk, sıvı numunelerin yüzey seviyesi ve akış kanalının hidrodinamik empedansıdır. FIA'da sıvı akışı çok düşük basınçla oluşturulur. Fakat hat içinde birkaç bar basınç oluşmaktadır ve FI-AAS uygulamalarında basınç genellikle negatif değerdedir.

FIA-AAS uygulamalarında kullanılacak sıvı yürütücü cihazların özellikleri aşağıda belirtilmiştir:

- 1) Kısa veya uzun süreli tekrarlanabilir akış hızı sağlamalıdır.
- 2) Düşük puls çıkışlı olmalıdır.
- 3) Çok kanallı olmalıdır.
- 4) Her bir kanal için kolay ayarlanabilir akış hızına sahip olmalıdır.
- 5) Korozif reaktif ve çözücülerden etkilenmemelidir

Bu özelliklerden çoğuna sahip en gelişmiş sıvı sürücü cihaz peristaltik pompalardır. Şekil 2.8.'de tipik bir peristaltik pompa gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi diğer pompa sistemlerinden peristaltik pompaların en ayırıcı özelliği çözelti ile pompa aksamının herhangi bir kısmının temas etmemesidir. FIA-AAS'de sıvı yürütücü olarak nadir de olsa pistonlu ve şırınga tipi pompalar da kullanılır.



**Şekil 2.8** Peristaltik pompa. **R**, Döner Başlık (roller); **B**, Sıkıştırma Bloğu; **A**, Basınç Ayarlama Vidası; **T**, Plastik Pompa Kapiler Borusu; **C**, Kapiler Boru Tutucu

### 2.2.5.2. Enjeksiyon Valfları

FIA'nın önemli basamaklarından birisinin örnek enjeksiyonu olması nedeniyle, FIA'nın dikkatli seçilmesi gereken kısımlarından birisi enjektördür. Enjektör olarak en çok ve en uygun olan alet enjeksiyon valflarıdır. Enjeksiyon valflarının temel görevi, belirlenen hacimdeki numuneyi akış halindeki taşıyıcı hattına vermektir. Bu fonksiyonu örneğe, karışma bölgelerine ve kolon ile zenginleştirmede sisteme reaktif eklenmesinde de kullanılır. Aynı zamanda bu sistemler kapiler plastik borulardaki akışların yönünü değiştirebilmelidir. Bu amaçla enjeksiyon valfları kullanılır.

### 2.2.5.3. Taşıma Kanalları ve Bağlantıları

Akışa enjeksiyon sistemlerinde, taşıyıcı kanallar çeşitli komponentler arasında bağlantıyı sağlamada ana görevi üstlenir. Bu tür amaçlarda etkisiz ve yarı saydam özelliklerinden dolayı genellikle 0,35-1 mm çapında PTFE (politetrafluoetilen) borular kullanılır. Yeterince saydam olması için tüp çeperleri 0,5 mm den daha ince ve iç çapları 0,35 mm den küçük olmamalıdır. Daha büyük çaplı tüp borular özellikle hidrür oluşturmaları AAS'de yüksek seyrelme işlemleri ve borularda gaz oluşumları sebebiyle kullanılmaktadır. Kapiler boruların birbirlerine eklenmesi veya boru çıkış ve girişlerinin ilgili alet kısımlarına bağlanmasında özel bağlantı elemanları kullanılır. Bu bağlantı elemanları ya geçmeli ya da vidalı bağlantı elemanlarıdır. Geçmeli bağlantı elemanlarının kullanımı kolay fakat vidalıya göre daha az güvenilirliktedir.

### 2.2.5.4. Alıcı (Dedektör)

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ve ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşenlere dedektör adı verilir. Hemen hemen tüm detektörler enjeksiyon analizine uyarlanabilmektedir. Ancak ideal olanı analitin konsantrasyonu ile orantılı elektriksel bir sinyal verebilenleridir. Bu bir bilgisayar veya potansiyometrik bir kaydediciye veri sistemlerini ve kayıt yaptıracak çıkış sinyalini verebilmelidir. Işık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmeli, sessiz, süratli, sinyal üretme zamanının kısa olması, kararlı olması önemlidir ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Aletin akım kanalları akımın akışında türbülansa yol açmamalıdır. Klinik

kimyasal uygulamalarda en yaygın kullanılan dedektörler kolorimetreler ve spektrofotometrelerdir. Akış hacmi 8 µL kadardır. FIA' da kullanılan diğer detektör yöntemleri florimetri, atomik absorpsiyon spektrofotometri, alevli emisyon spektrofotometri, turbidimetri, luminesans ve farklı elektro analitik alıcılar özellikle iyon seçici elektrotlardır.

FIA' da pik yükseklik ölçümleri bir kaydedici (recorder) ile elde edilir. İdeali 0,5 saniyeden daha az sürede sonuç verenidir. Pik alanlar gerek görülürse bir kromatografik tamamlayıcı ile de hesaplanabilir.

#### **2.2.5.5. Karıştırma Reaktörleri**

Karıştırma reaktörleri spiral ve örgülü reaktörler olarak sınıflandırılmıştır. Akış esnasında iki ya da daha fazla birleştirilmiş bileşiğin sürekli olarak karıştırılması plastik tüplerden yapılan spiral ve örgülü reaktörlerin ana görevleridir. Spiral reaktörler 10-20 mm çapındaki spiraller kullanılarak üretilmiştir. Genellikle numune ve reaktifin karışımında kullanılır. 1982'de Engelhardt ve Neve HPLC uygulamalarında üç boyutlu reaktörleri uygulamaya koymuşlardır. Bunlara Örgülü Reaktör denir. Bu reaktörlerde akış yönü üç boyutlu olarak gerçekleşmektedir.

#### **2.2.6. Akışa Enjeksiyonlu Analizle Yapılan Bazı Çalışmalar**

Tony ve arkadaşları, deniz suyundaki Fe, Co, Ni, Mn ve Zn' nun akışa enjeksiyonlu alevli AAS ile tayini için ilgili elementleri 5,7-diklorooksin ile şelatları şeklinde C-18 bağlı silikajel kolonunda adsorplamış ve asidik metanol ile kantitatif olarak elue etmişlerdir (Tony vd 1999).

Shabani ve arkadaşları, Co'ın 2-nitroso-1-naftol immobilize edilmiş alümina üzerinde zenginleştirilmesi ve akışa enjeksiyonlu AAS ile tayinini incelemişlerdir. Eluasyonda 250 µL etanol kullanılmıştır. Yöntemin vitamin-B<sub>12</sub> ve su örneklerindeki Co'ın tayinine uygulanabileceğini görmüşlerdir (Shabani vd 2003).

Elçi ve arkadaşları, çalışmalarında Pb'un chromosorb-102 dolgulu kolonda Pb-dietilditiyokarbamat (DDC) kompleksi oluşturduğunu ve Pb'un chromosorb-102 üzerinde pH 8-10 aralığında kantitatif olarak adsorplandığını gözlemişlerdir. Eluasyonda etanol, tayin basamağında ise akışa enjeksiyonlu AAS kullanılmıştır.

Yöntem, standart eklemeli çeşme suyuna ve sentetik deniz suyuna uygulanmıştır. Ayrıca mikrodalga fırında çözülen bir SRM toprak örneğine (NIST SRM 2711 Montana Soil) yöntem başarı ile uygulanmıştır (Elçi vd 2000).

Su ve sediment örneklerindeki Pb'un 1-nitroso-2-naftol kompleksleri şeklinde diaion HP-20 reçinesi ile dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve akışa enjeksiyonlu AAS ile tayini Soylak ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Soylak vd 2002).

Standart alaşımlar, toprak ve deniz suyu örneklerindeki Pb'un akışa enjeksiyonlu spektrofotometrik yöntemle tayininde, zenginleştirme basamağında chelex-100 şelatlaştırıcı reçinenin kullanımı Novikov ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Yöntemin seçiciliği, ditizon ve dietilditiyokarbamat yöntemlerine göre çok daha yüksektir (Novikov vd 1990).

Purohit ve Devi, eser miktardaki Pb'un akışa enjeksiyonlu AAS ile şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerle (kinolin-8-ol ve resorsinol ve hidrokininon) on-line zenginleştirilmesi ve tayinini incelemiştir (Purohit ve Devi 1992).

Naghmush ve arkadaşları, FI-AAS ile tayin öncesi su örneklerindeki Pb'un zenginleştirilmesi ve türlemesi için katı faz olarak Cellex-P, Cellex-CM, Spheron Oxin 1000, Chelex-100, Varion KS, Pyrocatechol Violet ile modifiye XAD-2, Dowex 50Wx4, oksin yüklenmiş C-18, Pyrocatechol yüklü C-18'in kullanılabilirliklerini incelemiştir. Dimetil kurşun, trimetil kurşun, dietil kurşun, trietil kurşun ve kurşun (II) için yapılan türleme çalışmasında, eluasyon çözeltilisi olarak nitrik asit ve etanol kullanılmıştır (Naghmush vd 1995).

Du ve Xu sulu ortamlardaki altın tayini için FI-CVG-AAS sistemini kullanarak NaBH<sub>4</sub> ile indirgeme yoluyla buharlaşabilir altın türlerini tayin etmişlerdir (Du ve Xu 2001).

Dadfarnia ve arkadaşları, Ag'nin dietilditiyokarbamat (DDTC) immobilize edilmiş alümina üzerinde zenginleştirilmesi ve akışa enjeksiyonlu AAS ile tayinini esas alan bir yöntem geliştirmişlerdir. Eluasyon çözeltilisi olarak 250 µL etanol kullanılmıştır. pH ~ 3'te ilgilenilen element kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yöntem, su örneklerindeki Ag tayininde uygulanmıştır (Dadfarnia vd 2004).



Soylak ve Elçi, deniz suyu ve içme suyu örneklerindeki Cr'un Chromotrope 2R yüklü Amberlite XAD-1180 üzerinde akışa enjeksiyonlu katı faz özütleme yöntemiyle zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini incelemiştir (Soylak ve Elçi 2002).

Ali ve arkadaşları, Ni'i dimetilglioksim (DMG) ile RP-C<sub>18</sub> üzerinde zenginleştirdikten sonra akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FI-FAAS) ile tayin etmişlerdir. Eluasyon çözeltisi olarak %1 HNO<sub>3</sub> içeren etanol kullanılmıştır (Ali vd 1999).

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> ile modifiye silikajel dolgulu kolonda su örneklerindeki Cu ve Cd'un on-line zenginleştirilmesi ve alevli AAS ile tayini Silva ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Silva vd 2004).

Wang ve arkadaşları, akrilik asit eklenmiş politetrafloroetilen liflerini yeni paketleme materyali olarak hazırlamışlardır. Hazırladıkları materyali kullanarak çevresel ve biyolojik örneklerdeki Pb ve Cd'u zenginleştirdikten sonra FI-FAAS ile tayin etmişlerdir (Wang vd 2004).

Garbos ve arkadaşları, L-sistein ile Sb(V) iyonlarını Sb(III)' e indirgedikten sonra içme suyu ve idrar örneklerindeki Sb(III) ve toplam Sb' un tayini için C-16 bağlı silikajel ile doldurulmuş minikolonda antimon iyonlarının APDC ile şelatları şeklinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Etanol ile elue edilen antimon akışa enjeksiyonlu sistem ile doğrudan GFAAS ile tayin edilmiştir (Garbos vd 1999).

On-line bir zenginleştirme sisteminde sorbent olarak 2-(2-benzotiazolilazo)-2-p-krezol (BTAC) tarafından modifiye edilmiş Amberlite XAD-2 kullanarak Pb'nin FAAS ile tayinini Ferreira ve arkadaşları incelemiştir. Eluasyonda 0,1 M HCl kullanılmıştır. 4,5 mL'lik örnek miktarı için zenginleştirme faktörü 27'dir. Gözlenebilirlik sınırı 3,7 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu biyolojik referans materyallerin analizi ile test edilmiştir (Ferreira vd 2001).

Rao ve arkadaşları, C<sub>18</sub> bağlı silikajel ile paketlenmiş bir minikolonda on-line zenginleştirme kullanarak deniz suyu örneklerindeki Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının türlemesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Manganez(II) varlığında pH 4-9 aralığında Cr(III) ve pH 1-2 aralığında Cr(VI) dietilditiyokarbamat kompleksleri oluşmaktadır. Eluasyonda metanol kullanılmıştır (Rao vd 1998).

Santos ve arkadaşları, Ni'in FAAS ile tayini ve on-line zenginleştirilmesi için 2-(2-benzotiazolilazo)-2-p-krezol (BTAC) ile yüklü Amberlite XAD-2 dolgulu minikolonunun kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Değişik doğal besin örneklerinde ulaşılan Ni geri kazanımı, standard ekleme tekniği ile ölçülmüş ve bu yöntemin matriks bileşenlerince etkilenmediğini ve besin analizlerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini ispatlamıştır (Santos vd 2001).

### 3. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Eser elementler mg/L veya µg/L düzeydeki, buldukları ortamlarda ana bileşen yanında çok düşük derişimdedir. Eser analizler son yıllarda kimyanın önemli dallarından biri haline gelmiştir. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Bu sebeple elektronikten ziraat alanına kadar pek çok değişik alanda eserlerin etkileri araştırılmaktadır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir (Mizuike 1983, Namboothiri 1991, Uzun 1999, Armağan 2000).

Eser analizlerde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yaratabilir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Büyük miktardaki ortam içindeki düşük derişimdeki elementlerin tayini için eser analiz terimi de kullanılmaktadır. Birçok durumda eser element tayinine, ortam olumsuz etki yapar. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin, farklı analitik sinyaller oluşturması matriks (ortam) etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, örneğin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir (Soylak 1990, Uzun 1999). Eser ağır metal iyonlarının analizlerinde karşılaşılan temel problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- 1) Eser element derişiminin doğrudan tayinin yapılamayacak kadar küçük olması,
- 2) Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
- 3) Analizi yapılacak eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
- 4) Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyalin elde edilmesi güçtür. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacı ile zenginleştirme - ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme ya da zenginleştirme yöntemleri denir.

### **3.1. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar**

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

#### **3.1.1. Eser Element Kaybı**

Zenginleştirme esnasında eser elementlerin bir kısmı ayırma işlemleri sırasında kaybolabilir. Bu kayıplar uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olmayan ayırma, araştırmacının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki kuvvetli adsorpsiyon sonucu oluşur. Bu gibi faktörler eser elementlerin tayinlerinde bağıl hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

#### **3.1.2. Kirlenme**

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon (kirlenme) adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Reaktifler, kullanılan kaplar, ayırma için kullanılan diğer cihazlar ve hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Bu nedenle kirlenmeyi belirleyebilmek amacı ile örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

#### **3.1.3. Basitlik ve Hız**

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerinin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniği daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durum hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktiflerin kullanılması ise kirlilik riskini artırır. Bu nedenle analiz

sirasındaki işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve yapılan çalışmalar da hızlı olmalıdır.

### 3.1.4. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle sınırlıdır. Ultra saf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir olarak bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1 - 10 g' dır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10 – 1000 mL' dir.

### 3.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içinde toplanmasını sağlar. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde şu gelişmeler sağlanır.

- 1) Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 2) Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- 3) Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- 4) Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 5) 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.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada:

$Q_0$  = 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 zenginleştirme faktörüdür.

$$K_{TM} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad (3.2)$$

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 değıştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Minczewki vd 1982, Mizuike 1983, Elçi 2001).

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

### 3.2.1. 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 tekniğı olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden

dolayı, en etkili çoklu element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir (Fritz 1999). Bunlar:

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

- Katı faz özütlemeye eluent olarak sıvı organik çözücünün çok küçük miktarı kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması, önemli çevresel sorunlar doğurur. Su kaynakları, organik çözücüler ve havaya yayılan organik buharlar ile kirlenir. 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 tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle hat – üstü zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar olarak belirtilebilir. Yapay katılar arasında ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri veya tuzları ve özel polimerler sayılabilir. Adsorban maddeler polar (alumina, silikajel, cam, zeolitler vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik, grafit vb.) karakterli olabilir. Bu özellikler adsorplamada etkindir. Diğer bir faktör adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değışir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelerin uğradıkları ön işlemlere de bağlıdır. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektrik yükü, polar karakteri, iyon ve moleköl çapları, adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü – adsorplanan madde etkileşimleri diğer önemli faktörlerdir. Katı faz

üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağlı silikajel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir (Liu ve Huang 1993, Lossi vd 1996). Şelatlaştırıcı içermeyen iyon değiştiricilerin seçimliliği çok azdır. Şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerde seçimlilik fazla olmasına karşılık kapasiteleri düşüktür. Kolonda temas zamanı kısa olduğundan düşük dağılma katsayısına sahip element/reçine sistemlerinde dezavantaj oluşturur.

Kolon işlemlerinde yukarıda değinilen iyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılabildiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleye ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır (Elçi 1983, Narin vd 2000). Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı Amberlite XAD serisi reçinelerdir. Katı faz özütleme yönteminde yaygın kullanılan Amberlite XAD serisi reçineleriyle laboratuvarımızda çok sayıda çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda genelde uygun pH'da analitin inorganik veya organik kompleksi oluşturularak Amberlite XAD reçinesi ile dolgulu kolonda elementlerin tutunması sağlanmıştır.

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

### 3.2.1.1 Çalkalama Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre birlikte çalkalanırlar. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltilen katı faz, süzme veya 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.

### 3.2.1.2 Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği

Bu uygulamada analit çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun eluent ile alınır ve tayin edilir. Büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanır. Katı faz özütleme yöntemi için kullanılan membranlar 25 – 47 mm iç çapında, çok küçük tanecik boyutlu (8 µm) adsorbanların % 90'nını içeren 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. Aynı zamanda membran özütleme diskleri pestisid ve herbisidlerin hat – üstü zenginleştirilmesi için başarıyla kullanılmıştır.

### 3.2.1.3 Kolon Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. 35 mg–5 g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. 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. Klinik örnekler için (idrar hariç) genelde küçük örnek hacimleri elde edilebilir ve bu yüzden zenginleştirme faktörü çok daha küçüktür.

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 çözeltisinin 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 elue edilir.

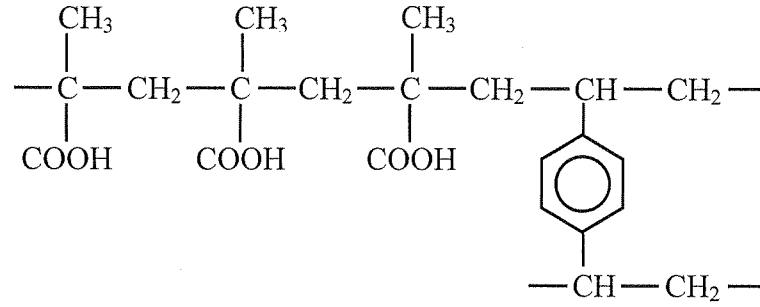
### 3.3. Chromosorb–105 Reçinesi

Seksenli yıllardan itibaren, özellikle atomik absorpsiyon spektroskopisi, atomik emisyon spektroskopisi, nötron aktivasyon analizi ve spektrofotometrik yöntemler için aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, silikajel gibi adsorbanların üzerinde metal şelatları halinde biriktirme yöntemi ile metal iyonlarının zenginleştirilmesi başarı ile uygulanmıştır. Bu adsorbanlar içerisinde özellikle, organik esaslı yapay toplayıcılar, kolay bulunmaları ve safsızlık içermediklerinden dolayı daha yoğun olarak kullanılmaktadır.

Katı faz özütleme yöntemlerinde çeşitli türde gözenekli polimerler kullanılmaktadır. Bunlardan stiren veya metakrilat bağlı kopolimerlerin yapısı polimeriktir ve genelde kullanılan iki türü vardır; polistiren ve polimetilmetakrilat. Her iki tür de divinilbenzen olarak adlandırılan çapraz bağlı bir reaktiften belli bir oranda (%20' ye kadar) içerir. Divinilbenzen, polimere daha yüksek derecede sertlik verir ve mekanik zararlara karşı dayanıklılığını artırır. Divinilbenzenin aşırı miktarı ise reçinenin gözenekliliğini azaltır ve bu da iyon değiştirme oranının azalmasıyla sonuçlanır. Dolayısıyla reçinenin toplam kapasitesi sınırlanır. Bu tür polimerlerin yüzey alanları yaklaşık  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ve ortalama gözenek çapı  $7,5 \text{ nm}$ ' dir.

Gaz kromatografisinde geniş bir kullanım alanına sahip olan Chromosorb reçinelerinden gözenek çapı  $10 \mu\text{m}$ 'den küçük olan Chromosorb–102, -106, -107 kaynama noktası düşük olan gazların ayrılmasında kullanılır. Kaynama noktası yüksek olan maddelerin ayrılmasında ise gözenek çapı  $10 \mu\text{m}$ 'den büyük olan Chromosorb – 101, -103 ve –105 kullanılır. Chromosorb-105 reçinesi, poliaromatik, kısmen polar,  $600\text{-}700 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip, ortalama gözenek çapı  $0,04 - 0,06 \mu\text{m}$  olan, divinilbenzen olarak adlandırılan çapraz bağlı reaktif içeren poli-aromatik, hidrofobik bir reçinedir.

Tez çalışmalarında kullanılan Chromosorb-105 reçinesi polimetilmetakrilat reçinesi olup yapısı Şekil 3.1 te verilmiştir.



Şekil 3.1 Polimetilmetakrilat kopolimeri (Saraçoğlu 2001).

### 3.4. Bakır ve Önemi

Kıymetli metallerden olan bakır günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Bakır dayanıklı ve korozyona çok dirençli olması nedeniyle yüzyıllardır para basımında kullanılmıştır. Elektriği iyi iletmediği için elektronik endüstrisinde büyük önem kazanmıştır.

Bakır nemli havada yeşil renkli bazik bakır karbonat meydana getirir. Bakır çatı, oluk ve bronz heykelerde görülen yeşil renk bundandır. Korozyon ürünü metali kaplayarak daha fazla korozyona engel olur.

Bakır, sadece canlı memeliler için değil aynı zamanda bitkiler ve küçük oluşumlu organizmalar için de hayati bir elementtir. Çok az miktarda bakır yaşam için gereklidir. Ama daha fazlası, özellikle bakteri, deniz yosunları (ya da algler) ve mantarlar için zehirdir. Pestisit olarak kullanılan bakır bileşiklerinden bazıları bazik asetat, karbonat, klorür, hidroksit ve sülfattır. Ticari bakımdan en önemli bakır bileşiği  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tır.  $\text{CuSO}_4$ , tarımsal amaçlı kullanımlarından başka, pillerde, elektrolizle kaplamacılıkta, diğer bakır bileşiklerinin eldesinde ve çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılır.

Doğal su ve biyolojik örneklerdeki bakır miktarı düşük olduğu için ayrışma ve zenginleştirmeden önceki adımları genellikle istenir. Bu yolla bakır tayini için pek çok zenginleştirme prosedürü geliştirilmiştir (Sachsenberg vd 1992, Perez-Cid vd 1997) ve bunlar farklı analitik teknikler ve değişik materyaller içerir.

### 3.4.1. Bakır İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Tayini

Ali ve arkadaşları, akışa enjeksiyon ile kombine edilmiş FAAS ile mikrokolonda RP-C-18 katı fazı üzerinde bakırın on-line zenginleştirilmesi için kompleksleştirici olarak 1-nitroso-2-naftol kullanmışlardır. Yöntem, referans deniz suyu, kas örneği ve çelik alaşımlarındaki bakır tayininde uygulanmıştır (Ali vd 1999).

Ferreira ve arkadaşları, deniz suyu ve biyolojik örneklerdeki Cu'ın kalmazit reaktifi ile yüklü Amberlite XAD-2 reçinesi üzerinde zenginleştirilmesi ve akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinini esas alan bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Eluasyon çözeltisi olarak 1 M HCl kullanılmıştır (Ferreira vd 2000).

Yin ve arkadaşları, deniz suyu ve biyolojik örneklerdeki eser miktardaki Cu, Cd ve Co'ın RP-C<sub>18</sub> dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve FI-FAAS ile tayinini incelemişlerdir. Çalışmada kompleksleştirici olarak 1,10 – fenantrolin kullanılmıştır. Optimum pH 5-6 olarak belirlenmiştir (Yin vd 1999).

Lemos ve arkadaşları, Cu'ın zenginleştirilmesi için 3, 4 – dihidroksibenzoik asitle fonksiyonelleşmiş Amberlite XAD-2 reçinesi kullanmışlardır. pH 6 da asetik asit tamponunda optimum şartlarda en iyi eluasyon 1 M HCl ile elde edilmiştir. Yöntem, pirinç unu ve nişasta örneklerinin analizine başarıyla uygulanmıştır (Lemos vd 2003).

Cassella ve arkadaşları, (S)-2-[hidroksi-bis-(4-vinil-fenil)-metil]-prolidin-1-karboksilik asit etil esterle fonksiyonelleşmiş polistiren divinilbenzen reçinesi ile paketlenmiş bir mini kolon kullanarak, sularda Cu(II)'nin tayini için on-line bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Şelat reçinenin sentez ve karakterizasyonundan sonra analitik sistemin hidrodinamik ve kimyasal parametrelerini çalışmışlardır. Geliştirilen yöntem, su örneklerindeki Cu'ın eser tayininde uygulanmıştır (Cassella vd 2005).

Cu'ın amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kompleksi şeklinde politetrafloroetilen (PTFE) dolgulu kolonda on-line zenginleştirilmesi ve akışa enjeksiyonlu AAS ile tayini Anthemidis ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Yöntem içme suyu, nehir suyu ve deniz suyu analizlerinde başarılı şekilde uygulanmıştır (Anthemidis vd 2001).

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleşmiş akışa enjeksiyonlu on-line zenginleştirme yöntemi kullanılarak nehir suyu, deniz suyu ve ürün örneklerinde eser miktardaki Cd, Cu ve Pb'nin tayini Hosten ve Welz tarafından yapılmıştır. Sorpsiyon maddesi olarak silikajel üzerine immobilize edilmiş makrosilik ligant kullanılmıştır (Hosten ve Welz 1999).

Araújo ve arkadaşları, sulara Cu(II)'nin tayini için genellikle PAR diye adlandırılan 4-(2-predilazo)-rezorsinol ile kompleksleştirme reaksiyonuna dayanan bir kolorimetrik akış enjeksiyon sistemi geliştirmişlerdir (Araújo vd 1999).

Su örnekleri ve biyolojik materyallerdeki Cu(II)'nin akışa enjeksiyonlu spektrofotometrik yöntemle tayininde, sorbent olarak 1,3-diaminpropan-3-propil bağlanmış silikajel (DAPS) 'nin kullanımı Moraes ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Eluasyon çözeltisi olarak 0.4 M HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır (Moraes vd 2005).

Zachariadis ve arkadaşları, doğal sulara ve biyolojik örneklerdeki Cu, Pb ve Cr(VI)'nin yüksüz ticari poliüreten köpük (PUF) üzerinde on-line zenginleştirilmesi için kompleksleştirici olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kullanmışlardır. Tayinler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem sertifikalı referans maddelerin analizine başarıyla uygulanmıştır (Zachariadis vd 2002).

Abas ve arkadaşları, bazı eser metalleri (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn ve Fe) kontrollü gözenek camı üzerine immobilize edilmiş 8-hidroksikinolin (CPG-8HQ) ile yüklü minikolonda on-line zenginleştirme sonrası FI/IC ile tayin etmişlerdir (Abas vd 2002).

Akışa enjeksiyon sisteminde, şelatlaştırıcı olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve adsorban olarak sentetik zeolitleri kullanarak Cu'nun on-line zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini Peña ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Peña vd 2000).

Silva ve arkadaşları, sulu ortamdaki Cu(II)'nin 3(1-imidazolil)propil gruplarıyla modifiye edilmiş silikajel üzerinde on-line zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini incelemişlerdir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı materyalin analizi ve sulu örneklerin geri kazanım testi ile değerlendirilmiştir (Silva vd 2004).

Dadfarnia ve arkadaşları, Cu ve Pb'nin FI-AAS ile on-line zenginleştirilmesi için yüzey aktif madde kaplı alümina üzerine immobilize edilmiş salen I (N,N'-bis(salisiliden) etilendiamin) dolgulu minikolonun kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Cu ve Pb iyonları kolonda pH 9'da kantitatif olarak adsorplanmış ve 250 µL 2 M HNO<sub>3</sub> ile elue edilmiştir. Yöntem su örneklerine multivitamin tabletlerine ve standart referans alaşımlara (C12E41 ve C12X3500) uygulanmıştır (Dadfarnia vd 2005).

Pinto ve arkadaşları, doğal sulardaki Cu'ın spektrofotometrik olarak on-line tayini için hassas bir akış enjeksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Alkali ortamda Cu ile di-2-piridil keton benzoilhidrazonun (dPKBH) oluşturduğu renkli kompleks 370 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir. Yöntem %5,32' lik ortalama bağıl hata ile gerçek su örneklerinin analizine başarıyla uygulanmıştır (Pinto vd 2004).

Sweileh, katı örnekleme tekniği ile on-line bir akış enjeksiyon sistemi geliştirmiştir. Sistemin performansı multivitamin tabletlerdeki Cu, Zn ve Fe'nin tayini ile test edilmiştir. Zn ve Cu atomik absorpsiyon ile tayin edilirken, Fe tiyosiyanat kompleksi şeklinde spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Sweileh 2000).

Teshima ve arkadaşları, 1,10-fenantirolin varlığında Fe(III) ile sisteinin redoks reaksiyonundaki katalitik etkisine dayanarak Cu(II)'nin tayini için hassas bir spektrofotometrik akış enjeksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntem sertifikalı referans maddesi olan nehir suyunda bakır tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Teshima vd 1999).

## **4. DENEL BÖLÜM**

### **4.1. Materyal**

#### **4.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Bu çalışmada Perkin Elmer marka AAS 700 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır tayini gerçekleştirildi. Kullanılan oyuk katot lambasının; dalgaboyu 324,8 nm, lamba akımı 30 mA, yarı genişliği ise 0,7 nm'dir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanılmıştır.

#### **4.1.2. Peristaltik Pompa**

Çalışmada dört kanallı, değiştirilebilen hıza sahip Ismatec-Reglo Digital ISM834A marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

#### **4.1.3. Mini Adsorpsiyon Kolonu**

Sulu çözeltilerdeki bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve eluasyon işlemleri için, 6 cm uzunluğunda 0,4 mm iç çapında camdan yapılmış mini kolon kullanılmıştır. Mini kolonun bir ucu, Tygon tubingler ile (iç çapı 1,52 mm) peristaltik pompaya, diğer ucu ise alevin girişindeki kapiler uca bağlanmıştır.

#### **4.1.4. pH metre**

Yapılan çalışmalarda, çözeltilerin pH ölçümleri WTW 720 marka pH metre ile yapılmıştır.

### **4.2. Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması**

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde daima ters ozmoz ünitesinden geçirilmiş saf su kullanılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, hidroklorik asit, nitrik asit, asetik asit, sodyum asetat, amonyak, amonyum klorür ve aseton analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

#### **4.2.1. Stok Çözelti**

Bakır(II) stok çözeltisi 1000 µg/ mL'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yoluyla 10 µg/ mL olarak hazırlanmıştır.

#### 4.2.2. Hidroklorik Asit Çözeltileri

% 35 (m/m)'lik ( $d= 1,18$  g/mL) derişik hidroklorik asit çözeltilerinden 2 M ve 3 M'lık seyreltik hidroklorik asit çözeltileri, seyreltilerek hazırlanmıştır.

#### 4.2.3. Nitrik Asit Çözeltileri

Seyreltik nitrik asit çözeltileri (1; 2; 3 ve 4 M'lık), % 65 (m/m)'lik ( $d=1,4$  g/mL) derişik nitrik asit çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

#### 4.2.4. Okzalik Asit Çözeltisi

Katı  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 'dan 25,206 g tartılarak az miktar suda ısıtılarak çözümlü 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltilerden seyreltilerek kullanıldı.

#### 4.2.5. Sitrik Asit Çözeltisi

Katı sitrik asitten 38,42 g tartılıp, az saf suyla çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlandı.

#### 4.2.6. Asetik Asit Çözeltisi

% 100 (m/m)'lik ( $d= 1,05$  g/mL) derişik asetik asit çözeltilerinden seyreltilerek, 2 M'lık asetik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 4.2.7. Pirokateşol Mavisi ( $C_{19}H_{14}O_7S$ ) Çözeltisi

Cu iyonuyla şelat oluşturmak için analitik saflıktaki 0,05 g pirokateşol mavisi (PV) tartılıp saf suda çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlandı.

#### 4.2.8. Tampon Çözeltiler

Çalışma boyunca kullanılan tampon çözeltiler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

pH 2 Tamponu	: 1,56 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ tartılarak az miktar suda çözüldü. 123 $\mu$ L %85 'lik $H_3PO_4$ ilave edilerek su ile 50 mL'ye tamamlandı.
pH 3 Tamponu	: 1,56 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ az suda çözümlü üzerine 70 $\mu$ L %85 'lik $H_3PO_4$ ilave edildi ve su ile 50 mL'ye tamamlandı.



- pH 4 Tamponu : 7,7 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  az miktar suda çözüldü. Üzerine 29 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edildi, su ile 50 mL'ye tamamlandı.
- pH 4,5 Tamponu : 7,7 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  az miktar suda çözüldü. Üzerine 29 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edildi, su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bunun üzerine  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  eklenerek pH 4,5'a getirildi.
- pH 5 Tamponu : 0,05 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ile 1,48 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suda çözümlenerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.
- pH 5,5 Tamponu : 0,05 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ile 1,48 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suda çözümlenerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bunun üzerine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  eklenerek pH 5,5'a getirildi.
- pH 6 Tamponu : 11,7 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- pH 8 Tamponu : 53,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve 4 mL 14,7 M  $\text{NH}_3$  su ile 500 mL'ye tamamlandı.

### 4.3. Derişirme Yöntemi ve Uygulama

#### 4.3.1. Mini Adsorpsiyon Kolonu ve Hazırlanması

Çalışılacak element olan bakırın, bulunduğu ortamdan ayrılıp zenginleştirilmesi için 6 cm uzunluğunda 0,4 mm iç çapında camdan yapılmış mini kolon kullanılmıştır. Cam kolonun bir ucu ince plastik borularla (tubing) peristaltik pompaya, diğer ucu ise alev atomlaştırıcısının numune verme ucuna bağlanmıştır.

Kolon olarak kullanılacak, cam boru temizlenip kurutulduktan sonra, önce bir parça cam pamuğu bir ucuna yerleştirildi. Cam pamuğunun üstüne, 110 °C sıcaklıkta etüvde 1

saat süre ile kurutulmuş 200 mg Chromosorb- 105 reçinesi dolduruldu. Sonra, reçinenin üzerine, reçinenin dağılmaması için yine bir miktar cam pamuğu yerleştirildi. Reçine yatağının kolondaki uzunluğu yaklaşık 3,5 cm'dir. Mini kolondaki reçine kullanılmadan önce, sırasıyla, etil alkol, 1 M HNO<sub>3</sub>, aseton ve bol miktarda su ile yıkandı. Bu işlemlerle kolon, zenginleştirme amacıyla kullanım için hazır hale getirildi. Mini kolon, her kullanımdan sonra bol miktarda damıtık su ile yıkandı. Kolon kullanılmadığı zaman, kolonda bulunan reçine damıtık su içinde bekletildi.

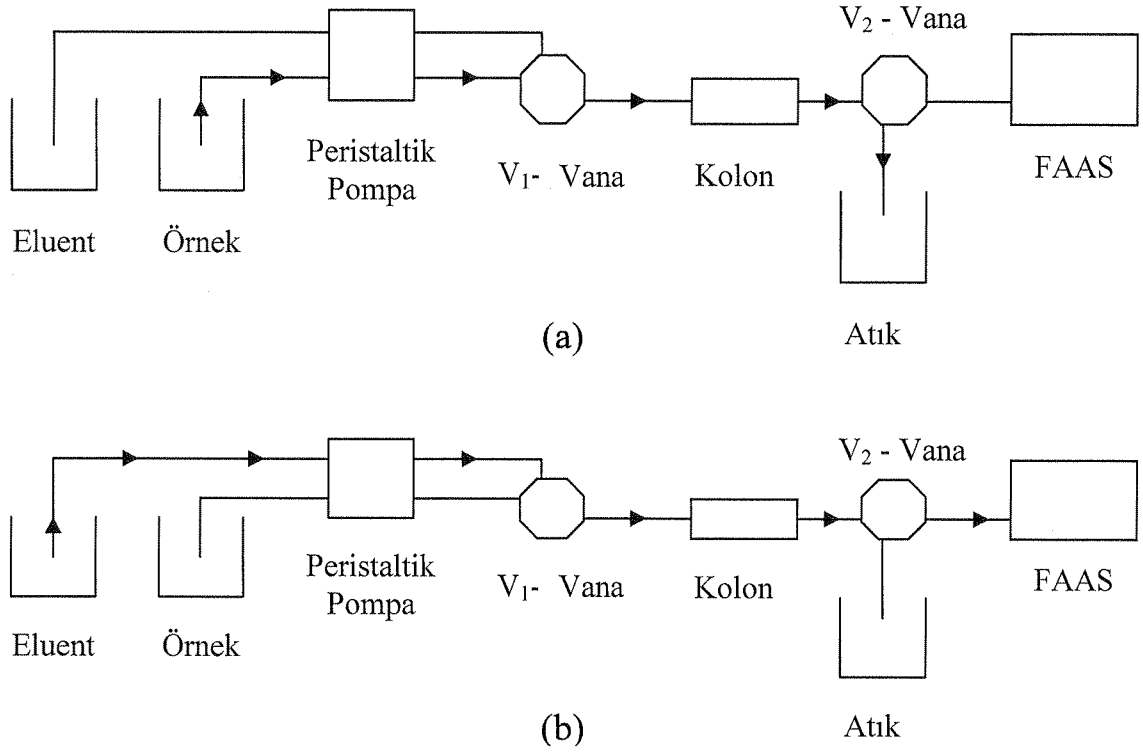
#### 4.3.2. Chromosorb -105 Dolgulu Mini Kolonda Zenginleştirme İşlemi

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 0,9 µg Cu içeren 30 mL'lik model çözeltiler çeşitli pH'a tamponlandı. Model çözeltilere, şelatlaştırıcı reaktif olarak kullanılan % 0,05'lik pirokateşol mavisi (PV) çözeltisinden 500 µL (0,25 mg) eklendi. Sistem çalıştırılarak kolon önce saf su ve kullanılacak tampon çözelti ile yıkandı. Böylece mini kolon şartlandırıldı. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlandı.

Yukarıdaki şekilde hazırlanan çözeltilere, Şekil 4.1' da verilen deriştirme manifoldu ile deriştirme işlemi uygulandı. Şelatına dönüştürülen bakır, peristaltik pompa yardımıyla kolondan belirli akış hızında geçirildi (Şekil 4.1.a). Çözeltide bulunan bakır şelatı halinde reçine tarafından alıkonması için V<sub>1</sub> vanası açıktır. Kolonu terk eden kalan çözelti Şekil 4.1.a'da AAS'ye giden yolu kapatan V<sub>2</sub> vanası kapalıdır. Bu yüzden kolonu terk eden çözelti atığa gitmektedir.

Örnek çözeltisi kolondan geçirildikten sonra kolonda alıkonan şelat formundaki analiti geri kazanmak için kullanılacak eluenti kolona göndermek üzere kapatılır. Bu sırada kolon çıkışının AAS'ye yönleneşmesi için V<sub>2</sub> vanası açılır (Şekil 4.1.b). Analiti içeren eluent kolon çıkışından sonra AAS'nin alevli atomlaştırıcısına ulaşır. Vanalar el ile kontrol edilmiştir.

Şelatı halinde tutunan bakırı geri almak için, 500 µL 1 M HNO<sub>3</sub> belirli akış hızında kolondan geçirilerek, alev açıkken doğrudan alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin sisleştircisine gönderildi ve Cu(II)'ın absorbands sinyalleri okundu. Kör ve referans çözeltiler için de aynı işlem uygulandı.



**Şekil 4.1** Hat üstü katı faz özütleme ( $V_1$ : 1. Vana,  $V_2$ : 2. Vana)

a. Deriştirme b. Eluasyon

#### 4.3.3. Musluk Suyu Analizi

Çalışmalar öncelikle, model çözeltilerle yapıldı. Elde edilen bulgular ışığında laboratuvarımızdan alınan musluk suyunda bakır tayini gerçekleştirildi.

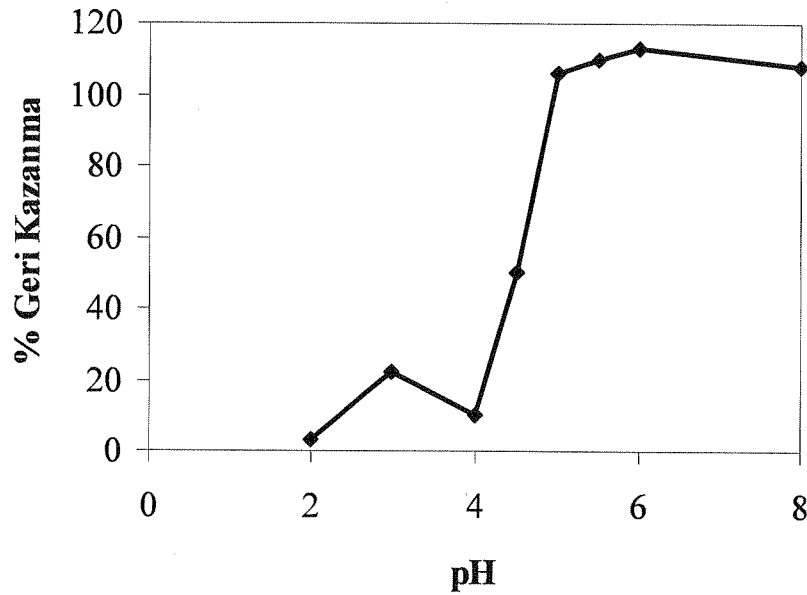
Musluk suyu laboratuvar musluğundan doğrudan alınıp, herhangi bir ön işleminden geçirilmeden doğrudan analiz edildi.

#### 4.4. Deneysel Sonuçlar

Şekil 4.1' de verilen çalışma manifolduna göre deriştirme işlemi olarak seçilen katı faz ekstraksiyonu ile bakır tayini için yöntem, çözelti pH'ı, örnek hacmi, eluent türü ve hacmi, akış hızı, matriks iyonlarının etkisi yönünden optimize edildi. Sonuçlar aşağıda verilmiş ve tartışılmıştır.

#### 4.4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti pH'nın Etkisi

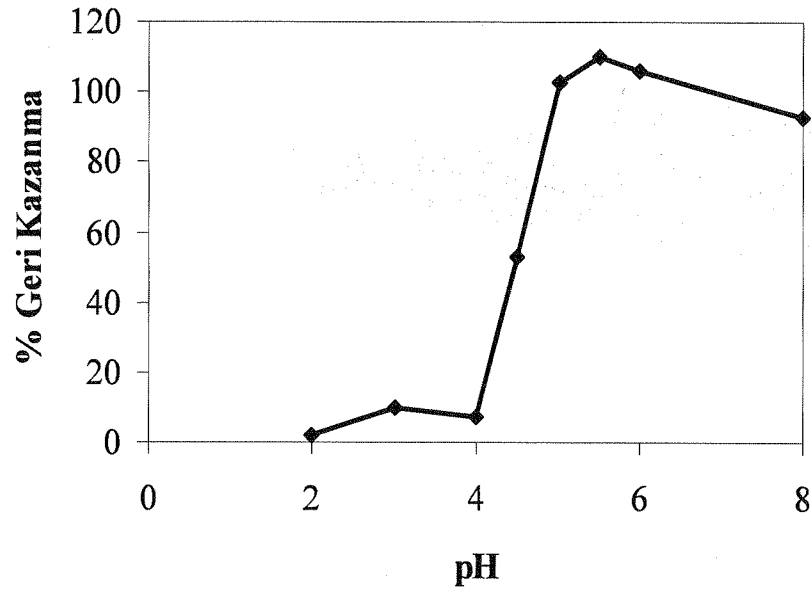
Bakır iyonunun Chromosorb-105 dolgulu mini kolon ile zenginleştirilmesinde çözelti pH'nın etkisi 2-8 aralığında incelendi. Bu amaçla, pH 2 ve 3 için  $H_3PO_4 / NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  tampon, pH 4-6 için  $CH_3COONH_4 / CH_3COOH$  tampon, pH 5- 5,5 için  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O / NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  tampon, pH 8 için  $NH_3 / NH_4Cl$  tampon çözeltileri hazırlandı. Model çözeltilerin hacmi 30 mL olarak alındı. 0,9  $\mu g$  Cu içeren bu model çözeltilerin her biri behere konuldu ve üzerlerine 500  $\mu L$ 'lik uygun pH'taki tampon çözelti eklendi. Sonra bu çözeltinin üzerine 500  $\mu L$  % 0,05' lik PV çözeltisi ilave edildi. Şelat oluşumu için 5 dk bekletildikten sonra bu çözelti mini kolondan geçirildi. Her bir pH'da üç paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Ligand yardımıyla Cu'ın geri kazanılmasına pH'ın etkisi

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi Cu iyonlarının ligand yardımıyla kantitatif geri kazanıldığı pH değeri 5' tir.

pH etkisi model çözeltilere ligand ilave edilmeden de incelendi. Sonuçlar Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Şekil 4.3' te görüldüğü gibi pH 5' te ligand ilavesi yapılmadan da Cu iyonu kantitatif olarak tutunmaktadır.



**Şekil 4.3** Ligand ilavesiz çözeltilerden Cu' ın geri kazanılmasına pH'ın etkisi

Ligand ilaveli ve ligand ilavesiz yapılan çalışmalardaki bulgular için, HCl ve NaOH kullanımı ile asidik (pH 2, 3, 4, 5; HCl ile) ve bazik (pH 6, 8, 9; NaOH ile) bölgede hazırlanan çözeltilerle deneyler tekrarlandı. Sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir. pH değerleri pH-metre ile kontrol edilmiştir.

**Tablo 4.1** HCl ve NaOH yardımıyla hazırlanan çözeltilerden bakırın geri kazanımı

pH	Ligand İlaveli (% R*)	Ligand İlavesiz (% R*)
2	39 ± 5	6 ± 1
3	66 ± 2	30 ± 1
4	109 ± 1	95 ± 1
5	101 ± 1	106 ± 1
6	106 ± 3	84 ± 3
8	102 ± 2	72 ± 4
9	106 ± 2	70 ± 5

\*  $\bar{x} \pm s$

Tablo 4.1' de görüldüğü gibi, tampon kullanmadan pH 5' te de ligand ilaveli ve ligand ilavesiz bakır iyonu kantitatif geri kazanılmıştır. Ligand ilavesiz yapılan çalışmalarda, gerek tampon kullanarak, gerekse HCl yardımıyla ortamın pH'ının 5'e ayarlanmasında kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

Bunun nedeninin de, düşük çözünürlüğü nedeniyle ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$  için  $K_{\text{çç}} = 4.8 \times 10^{-20}$ ) bakırın hidroksiti şeklinde reçine üzerinde alıkonmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

#### 4.4.2. Bakırın Geri Kazanılmasına Eluent Türü ve Eluent Derişiminin Etkisi

Chromosorb -105 dolgulu mini kolonda alıkonan bakırın geri kazanılması için, Tablo 4.2 ve 4.3'de verilen eluent çözeltileri incelendi. Bu amaçla 1 M  $\text{HNO}_3$ , 2 M  $\text{HNO}_3$ , 3 M  $\text{HNO}_3$ , 4 M  $\text{HNO}_3$ , 2 M  $\text{HCl}$ , 3 M  $\text{HCl}$ , 2 M sitrik asit, 2 M okzalik asit, 2 M asetik asit çözeltileri bakır iyonunun desorpsiyonu için eluent olarak kullanıldı. Zenginleştirme işlemi pH 5' e tamponlanan bakır çözeltilisine % 0,05' lik 500  $\mu\text{L}$  PV ilave edilerek, bakır şelatı oluşturuldu, peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda metal şelatı halinde tutunan bakır, yukarıda adı geçen eluent çözeltilerinin 500  $\mu\text{L}$  si ile ayrı ayrı elue edildi. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2** Ligand yardımıyla bakırın geri kazanılmasına eluent türü ve eluent derişiminin etkisi (n=3)

Eluent	Derişim (mol/L)	% R*
	1,0	106 $\pm$ 1
$\text{HNO}_3$	2,0	100 $\pm$ 2
	3,0	90 $\pm$ 1
	4,0	101 $\pm$ 1
$\text{HCl}$	2,0	104 $\pm$ 1
	3,0	108 $\pm$ 1
Sitrik Asit	2,0	76 $\pm$ 1
Okzalik Asit	2,0	82 $\pm$ 1
Asetik Asit	2,0	38 $\pm$ 1

\*  $\bar{x} \pm s$

Ligand ilave edilmeden, zenginleştirme işlemi yapıldı. Bu amaçla, pH 5'e tamponlanan bakır çözeltilisi peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirildi. Yukarıda adı geçen eluasyon çözeltilerinin 500  $\mu\text{L}$  si ile ayrı ayrı elue edildi. Sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

**Tablo 4.3** Ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent türü ve eluent derişiminin etkisi (n=3)

Eluent	Derişim (mol/L)	% R*
	1,0	102 ± 2
HNO <sub>3</sub>	2,0	98 ± 1
	3,0	91 ± 1
	4,0	108 ± 1
HCl	2,0	102 ± 1
	3,0	102 ± 1
Sitrik Asit	2,0	78 ± 1
Okzalik Asit	2,0	82 ± 1
Asetik Asit	2,0	46 ± 1

\*  $\bar{x} \pm s$

Tablo 4.2 ve 4.3'ten görüldüğü gibi, incelenen HNO<sub>3</sub> ve HCl derişim aralığında geri kazanma değerlerinde bağıl olarak önemli bir değişiklik yoktur. Fazla derişik asit harcamamak için, uygun eluent olarak 1 M HNO<sub>3</sub> tercih edilmiştir.

#### 4.4.3. Bakırın Geri Kazanılmasına Eluent Hacminin Etkisi

Çalışmalar sonucunda geri kazanımın kantitatif olduğu ligand ilaveli ve ligand ilavesiz en uygun eluent 1 M HNO<sub>3</sub> olduğu belirlendikten sonra, ligand ilaveli ve ligand ilavesiz olarak 200–1000 µL'lik 1 M HNO<sub>3</sub> ile kolonda alıkonan bakır iyonları elue edildi. Her çalışma üç paralel yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.4' te verilmiştir.

**Tablo 4.4** Ligand yardımıyla ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent (1 M HNO<sub>3</sub>) hacminin etkisi (n=3)

Eluent Hacmi (µL)	% R*	
	Ligand İlaveli	Ligand İlavesiz
200	13 ± 1	10 ± 1
300	43 ± 2	50 ± 2
400	82 ± 1	84 ± 5
500	106 ± 1	100 ± 1
700	109 ± 1	105 ± 1
1000	103 ± 1	101 ± 1

\*  $\bar{x} \pm s$

Tablo 4.4'ten görüldüğü gibi, ligand ilaveli ve ligand ilavesiz yapılan bakır tayininde, kantitatif geri kazanma için eluent olarak 1 M HNO<sub>3</sub>'ten en az 500 µL kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

#### 4.4.4. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti ve Eluent Akış Hızlarının Etkisi

Bu çalışmada, numune ve eluent akış hızları peristaltik pompa ile sağlanmıştır. 1 M HNO<sub>3</sub> için en yüksek akış hızı olarak ligand ilavesiyle ve ligand ilavesiz 9 mL/dak'ya kadar bakır için kantitatif geri kazanma sağlanmışken (Tablo 4.5), numune akış hızı, ligand ilaveli ve ligand ilavesiz 4 ve 5 mL/dak'lık akış hızlarında kantitatif geri kazanma sağlanmıştır (Tablo 4.6).

**Tablo 4.5** Ligand yardımıyla ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına eluent akış hızının etkisi (n=3)

Eluent Akış Hızı (mL/dak)	% R*	
	Ligand İlaveli	Ligand İlavesiz
2,0	106 ± 2	106 ± 2
4,0	105 ± 1	102 ± 1
5,0	97 ± 3	95 ± 1
9,0	97 ± 3	94 ± 1
12,0	90 ± 1	83 ± 1

\*  $\bar{x} \pm s$

**Tablo 4.6** Ligand yardımıyla bakırın geri kazanılmasına numune akış hızının etkisi (n=3)

Numune Akış Hızı (mL/dak)	% R*	
	Ligand İlaveli	Ligand İlavesiz
2,0	91 ± 3	88 ± 4
4,0	105 ± 1	103 ± 1
5,0	99 ± 2	97 ± 3
9,0	90 ± 3	89 ± 4
12,0	91 ± 3	88 ± 1

\*  $\bar{x} \pm s$



#### 4.4.5. Bakırın Geri Kazanılmasına Çözelti Hacminin Etkisi

Chromosorb-105 dolgulu kolonda bakırın alıkonmasına çözelti hacminin etkisi incelendi. Su örnekleri ile çalışılacağı için büyük zenginleştirme faktörü elde etmek için önemlidir. Bunu sağlamak için de büyük hacimli çözeltilerle çalışılması gerekmektedir. Bu amaçla, 30 – 300 mL aralığında olan model çözeltiler pH 5'e tamponlanarak deriştirme işlemi ligand ilave edilerek ve ligand ilave edilmeden (Tablo 4.7) uygulandı. Model çözeltilerdeki bakır miktarı 0,9 µg olarak alındı. Eluent olarak 1 M HNO<sub>3</sub> kullanıldı. Ölçüm sonucu elde edilen değerler Tablo 4.7'de verilmiştir.

**Tablo 4.7** Ligand ilaveli ve ligand ilavesiz bakırın geri kazanılmasına numune hacminin etkisi (n=3)

Çözelti Hacmi (mL)	% R*	
	Ligand İlaveli	Ligand İlavesiz
30	105 ± 1	103 ± 1
50	109 ± 1	103 ± 1
100	101 ± 1	101 ± 1
150	101 ± 1	104 ± 1
200	101 ± 2	108 ± 1
300	101 ± 1	103 ± 1

\*  $\bar{x} \pm s$

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi, ligand ilaveli ve ligand ilavesiz 300 mL örnek hacmine kadar bakır kantitatif geri kazanılmıştır. Peristaltik pompa yardımıyla örnek geçişi 300 mL örnek hacmi için 2,5 saat sürmektedir. Daha fazla zaman harcamamak için, 300 mL örnek hacminden sonra çalışmaya devam edilmemiştir.

#### 4.4.6. Bakırın Geri Kazanılmasına Yabancı İyon Etkileri

Geliştirilen yöntemin optimum koşullarda doğal sulara uygulanması amaçlanmıştır. Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ve toprak alkali (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) katyonlarının, bazı anyonların (Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), geliştirilen hat üstü katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen bakırın geri kazanma değerine etkisi incelendi. Na<sup>+</sup>, NaCl; K<sup>+</sup>, KCl; Ca<sup>2+</sup>, CaCl<sub>2</sub>; Mg<sup>2+</sup>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu olarak alınmıştır. Yöntemin tolere edebildiği değerler, 30 mL model çözelti içerisinde,

2500 µg/mL, 5000 µg/mL, 10 000 µg/mL, 30 000 µg/mL, 50 000 µg/mL olarak bulundu. Sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir.

**Tablo 4.8** Bakırın geri kazanılmasına matriks iyon etkisi (n=3)

Matriks İyon	Tolere Edilebilir Derişim (µg/mL)	% R*
Na <sup>+</sup>	30 000	110 ± 3
K <sup>+</sup>	10 000	96 ± 2
Ca <sup>2+</sup>	2500	103 ± 3
Mg <sup>2+</sup>	5000	89 ± 3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2500	106 ± 3
Cl <sup>-</sup>	46 000	110 ± 3

\*  $\bar{x} \pm s$

Tablo 4.8’ de görüldüğü gibi, maksimum tolere edilebilir matriks iyon derişimleri, bakırın Chromosorb-105 dolgulu mini kolonda hat üstü zenginleştirilmesinde bozucu etki göstermemiştir. Bu sonuçlara göre yöntemin içme suyu ve kaynak suyu örneklerine uygulanabileceği görülmüştür.

#### 4.4.7. Uygulama: İçme Suyu Örneklerinde Bakır Tayini

Geliştirilen yöntem, Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya araştırma laboratuvarı musluk suyu örneğine uygulanmıştır. Laboratuardan alınan musluk suyu örnekleri laboratuar musluğundan doğrudan alınıp, herhangi bir ön işlemden geçirilmemiştir. Laboratuarımızın musluk suyu örneğinde bakır derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur.

Musluk suyu örneğinin 30 mL’lik kısımlarına standard ekleme yöntemi ile derişirme gerçekleştirilmiştir. Son hacim 500 µL’dir.

Laboratuarımızdan alınan musluk suyunun laboratuarımızda yapılan analiz sonuçları Tablo 4.9’ da verilmiştir.

**Tablo 4.9** PAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'ne ait musluk suyu analiz sonuçları (n=3)

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:  $\bar{x} \pm s$ 

Musluk suyu örneğindeki bakır iyonlarının geri kazanma değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma değerleri, gerçek örnekte kantitatifdir. Bakır tayininde bulunan tolerans sınırlarına göre, musluk suyunda daha az oranda Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Ca<sup>2+</sup> iyonlarının olduğu düşünülmektedir. Çünkü Tablo 4.9' da verilen Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Ca<sup>2+</sup> derişimleri sırasıyla 181, 765,67 ve 137,44 mg/L'dir. Tolerans sınırları ise Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Ca<sup>2+</sup> 5000, 2500 ve 2500 mg/L'dir.

**Tablo 4.10** Musluk suyu örneğindeki bakır iyonlarının geri kazanma değerleri (n=3)

Eklenen, µg	Bulunan, µg	% R*	% s/x
0,5	0,50 ± 0,01	99 ± 1	1,17
1	0,94 ± 0,02	94 ± 2	2,12
1,5	1,41 ± 0,06	94 ± 4	4,40

\*  $\bar{x} \pm s$ 

#### 4.4.8. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak (pH, elue edici çözeltinin türü ve hacmi, çözelti hacmi), hat üstü Chromosorb - 105 dolgulu kolon ile sulu ortamdan bakırın geri kazanma verimleri ve geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, belirlenen uygun deney şartlarında

bulunan sonuçların ortalama geri kazanma değerleri ve buna ilişkin standart sapma ve bağıl standart sapması hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.11’de verilmiştir.

**Tablo 4.11** Bakırın ortalama geri kazanma değerleri ve ortalama değerlerin kesinliği

Element	Ortalama % Geri Kazanma (% R*, $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$ )	n	s	% BSS (% s/x)
Cu	102 ± 1	8	1,1	1,1

\* P:0,95

Hat üstü katı faz ekstraksiyonu ile bakırın zenginleştirilmesine ait geliştirilen yöntemde, optimum şartlar için pH, tampon çözelti ile 5’e ayarlanmış, örnek ve eluent akış hızları 4 mL/dak, örnek hacmi 30 mL, eluent 500 µL 1 M HNO<sub>3</sub> olarak bulunmuştur. Yöntemin analiz süresi 30 mL örnek için yaklaşık 15 dakika sürmektedir.

Zenginleştirme faktörünü hesaplamak için zenginleştirme öncesi doğrudan tayinlere ilişkin ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğrularına gereksinim vardır. Bu amaçla, 0-4 mg/L Cu derişim aralığında hazırlanan kalibrasyon standartlarına hat-üstü kolon tekniği uygulanarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun (Şekil 4.5) formülü aşağıdaki ifadeye uymaktadır.

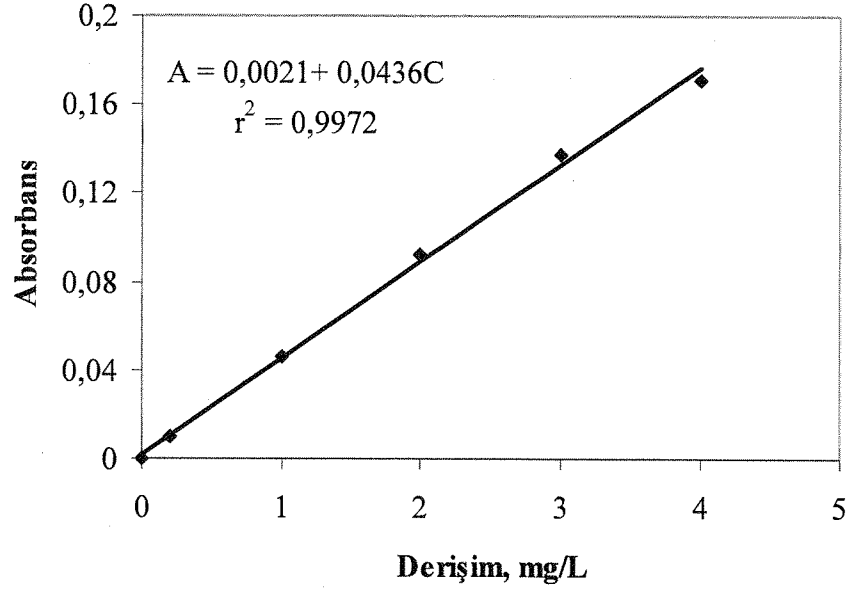
$$A = -0,0021 + 2,3041 C \quad (r^2 = 0,9957)$$

Burada,

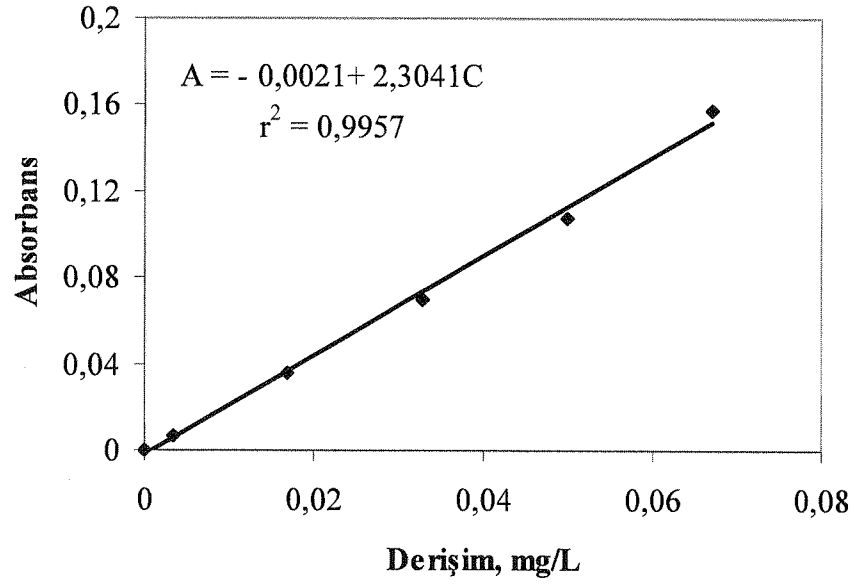
A= Absorbans; C= Derişim, µg/mL şeklindedir.

Kalibrasyon standartlarının doğrudan ölçülmesi sonucunda elde edilen kalibrasyon doğrusunun (Şekil 4.4) denklemi ise aşağıda gösterilmiştir.

$$A = 0,0021 + 0,0436 C \quad (r^2 = 0,9972)$$



Şekil 4.4 Bakırın 1 M HNO<sub>3</sub>'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.5 Hat üstü kolon tekniği ile bakırın 1 M HNO<sub>3</sub>'lü ortamda kalibrasyon doğrusu

Zenginleştirme faktörü ( $E_F$ ) zenginleştirme öncesi ve sonrası elde edilen kalibrasyon doğrularının eğiminden hesaplanmaktadır. Bunun için kalibrasyon doğrularının eğimlerinin oranı bulunur. Bu değer  $E_F$ 'dir.

Yaptığımız çalışmada  $E_F = 2,3041 / 0,0436 = 53$  bulunmuştur. Teorik zenginleştirme faktörü örnek hacminin eluent hacmine oranından bulunur. Burada örnek hacmi 30 mL, eluent hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 60'dır.

Yöntemin gözlenebilme sınırını tayin etmek için, 30 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son ölçümlerin hacmi 500  $\mu$ L'dir. Kör ölçümlerin (n=15) standart sapmasının üç katına dayanan gözlenebilme sınırı 1,67  $\mu$ g/L olarak bulunmuştur.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, tayin tekniğine göre daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilirliği ve matriks bileşenlerden analitin etkin ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla, sıvı sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon ile zenginleştirme, elektrobiriktirme ve birlikte çöktürme gibi sıkça başvuru olan teknikler kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, buldukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan bakırın zenginleştirilmesi için, hat dışı katı faz özütleme yöntemi, hat üstü olarak modifiye edildi. Bu amaçla Chromosorb-105 reçinesi ile dolgulu mini kolon, peristaltik pompa, tubingler ve valflerden oluşan bir sistem kullanıldı. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanıldı. Yöntemin uygulaması laboratuvarımızdan alınan su örneğinde gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

Chromosorb-105 reçinesi dolgulu mini kolonla yapılan çalışmada ligand olarak Pirokateşol Mavisi (PV) kullanıldı. Yöntemde 0,9 µg Cu(II) içeren model çözeltiler ile çalışılmış ve Cu elementi başarıyla zenginleştirilmiştir. Çalışmada optimizasyon için yapılan deneylerde örnek pH'sı, eluent türü, derişimi ve hacmi, örnek ve eluentin kolondan akış hızları, örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

İlk olarak model çözeltide bulunan Cu (II) iyonunun geri kazanılmasına pH'ın etkisi incelendi. Ligand ilaveli ve ligand ilavesiz olarak model çözeltilerin pH'sı 2–8 aralığında farklı tamponlar kullanılarak ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. pH 5, ligand ilaveli ve ligand ilavesiz çözeltiler için uygun pH olarak seçilmiştir.

Chromosorb-105 kolonunda yapılan diğer bir çalışmada model çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında NaOH ve HCl kullanılmış ve zenginleştirme yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1' de görüldüğü gibi, tampon kullanmadan pH 5' te de ligand ilaveli ve ligand ilavesiz bakır iyonu kantitatif geri kazanılmıştır. Ancak, ortamın pH'ının tampon çözelti ile

ayarlanması, daha tekrarlanabilir sonuçlar vermesi nedeniyle, tampon çözelti kullanımı tercih edilmiştir.

Mini kolonda bakırın tutunmasına eluent türünün ve derişiminin etkisini araştırmak için hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra Tablo 4.2 ve 4.3'te verilen eluentlerin belirtilen derişimleri kullanılarak bakır için geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.2 ve 4.3'te görüldüğü gibi, bakırın artan HNO<sub>3</sub> ve HCl derişimi ile geri kazanma değerleri bağıl olarak artış gösterirken, 2 M asetik asit, 2 M sitrik asit ve 2 M okzalik asit ile geri kazanımı kantitatif değildir. Fazla asit harcamamak için, uygun eluent olarak 1 M HNO<sub>3</sub> tercih edilmiştir.

En uygun eluasyon çözeltilsinin 1 M HNO<sub>3</sub> olduğu tespit edildikten sonra bakırın geri kazanılmasına eluent hacminin etkisi ligand ilaveli ve ligand ilavesiz incelendi. Bu amaçla optimum koşullarda kolonda adsorplanan bakır iyonu 1 M HNO<sub>3</sub>' in 200–1000 µL aralığındaki değişik hacimleri ile elue edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Cu(II)' nin 500 µL'den itibaren kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. 700 ve 1000 µL' de elde edilen sonuçlar kantitatif olmasına rağmen fazla eluent harcamamak ve zenginleştirme faktörünün büyük olması için çalışmada eluent olarak 500 µL 1 M HNO<sub>3</sub> kullanıldı.

Örnek ve eluent akış hızının bakırın geri kazanılmasına etkisi ligand ilaveli ve ligand ilavesiz olarak incelendi. Bu amaçla peristaltik pompa hızı ayarlanarak örneğin ve eluentin sistemden 2–12,0 mL/dak akış hızı aralığında geçişi sağlandı. Sonuçlar Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Bakır 9 mL/dak eluent akış hızı aralığına ve 5 mL/dak numune akış hızına kadar kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Çalışmanın devamında optimum eluent akış hızı, örnek akış hızı gibi 4 mL/dak olarak alındı.

Örnek hacmi yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi için önemlidir. Çünkü ne kadar büyük örnek miktarı ile çalışılabilirse, o kadar yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir. Bu nedenle örnek hacminin etkisini incelemek amacıyla 30–300 mL aralığında hazırlanan model çözeltiler kullanılarak, zenginleştirme işlemini uygulandı. Yapılan çalışma sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.7' de verilmiştir. Ligand yardımıyla ve ligand ilavesiz deriştirmede bakır 300 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri



kazanılmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 30 mL örnek için 500 µL eluent kullanıldığında 60'a kadar çıkabilmektedir.

Su örnekleri üzerinde uygulanması planlanan yöntemde, su örneklerinde temel bileşen olarak bulunan iyonların bakırın geri kazanılması üzerine etkisi incelendi. Optimum koşullarda ligand kullanılmadan yapılan zenginleştirme çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir. Tablo 4.8'den de görüleceği gibi Cu(II)' in geri kazanılmasına suda bulunabilecek ana bileşenler olan Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının bozucu etkisi olmamaktadır.

Yöntemde elde edilen optimum şartlar kullanılarak Cu(II)'in gözlenebilme sınırı belirlendi. Bunun için kör ölçümlerin standart sapmasının 3 katına dayanan gözlenebilme sınırı 1,67 µg/L olarak bulundu. Geliştirilen yöntem laboratuvarımızdan alınan musluk suyu örneğine uygulandı. Bakır derişimi gözlenebilme sınırının altında bulundu. Musluk suyu örneğinin 30 mL'lik kısımlarına standard ekleme yöntemi ile derişirme gerçekleştirildi ve Tablo 4.10' da verilen sonuçlar elde edildi.

Sonuç olarak, geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerindeki bakırın zenginleştirilmesine ve tayinine uygulanabilir. Hat üstü katı faz ekstraksiyonu-Cu(II)/Chromosorb-105 sisteminin hem Cu (II) analizlerinde hem de çeşitli çevre örneklerindeki bakır tayininde kullanılması mümkündür.

## KAYNAKLAR

- Abas, M. R. B., Takruni, I. A., Abdullah, Z., and Tahir, N. M., (2002) On-Line Preconcentration and Determination of Trace Metals Using a Flow Injection System Coupled to İon Chromatography, *Talanta*, 58: 883-890.
- Akkaya, Y., (2002) Bazı Eser Elementlerin Diaion HP-20 Reçinesi Dolgulu Kolonlarda Katı Faz Ekstrasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 52s.
- Ali, A., Ye, Y., Xu, G., Yin, X., and Zhang, T., (1999) Determination of Nickel After On-Line Sorbent Preconcentration by FI-FAAS Using Dimethylglyoxime as a Complexing Agent, *Microchemical Journal*, 63: 365-373.
- Ali, A., Ye, Y., Xu, G., and Yin, X., (1999) Copper Determination After FI On-Line Sorbent Preconcentration Using 1-Nitroso-2-Naphthol as a Complexing Reagent, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 365: 642-646.
- Ali, A., Yin, X., Shen, H., Ye, Y., and Gu, X., (1999) 1, 10-Phenanthroline as a Complexing Agent for On-Line Sorbent Extraction/Preconcentration for Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 392: 283-289.
- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., and Stratis, J. A., (2002) On-Line Preconcentration and Determination of Copper, Lead and Chromium(VI) Using Unloaded Polyurethane Foam Packed Column by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Natural Waters and Biological Samples, *Talanta*, 58: 831-840.
- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., and Stratis, J. A., (2001) On-Line Solid Phase Extraction System Using PTFE Packed Column for The Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper in Water Samples, *Talanta*, 54: 935-942.
- Araújo, A. N., Costa, R. C. C., and Alanso-Chamarro, J., (1999) Colorimetric Determination of Copper in Aqueous Samples Using a Flow Injection System with a Pre-concentration Poly(ethylenimine) Column, *Talanta*, 50: 337-343.
- Armağan, F., (2000) Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- Arslan Kartal, A., (2003) Kurşun, Demir ve Kromun XAD 2000 Kolonuyla Deriştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 73s.
- Aslan, D., (2001) Akışa Enjeksiyon Analiz ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Bitirme Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli, 24s.

- Büyükpatri, E., (2000) Altın, Palladyum ve Platinin Amberlite XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 58s.
- Cassella, R. J., Magalhães, O. I. B., Couto, M. T., Lima, E. L. S., Neves, M. A. F. S., and Coutinho, F. M. B., (2005) Synthesis and Application of a Functionalized Resin for Flow Injection/FAAS Copper Determination in Waters, *Talanta*, 67: 121-128.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., and Gohari, M., (2004) Trace Enrichment and Determination of Silver by Immobilized DDTc Microcolumn and Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 64: 682-687.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Tamaddon, F., and Rezaei, M., (2005) Immobilized Salen (N, N'-bis (salicylidene) ethylenediamine) as a Complexing Agent for On-Line Sorbent Extraction/Preconcentration and Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 539: 69-75.
- Du, X., and Xu, S., (2001) Flow-Injection Chemical Vapor-Generating Procedure for The Determination of Au by Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal Chem*, 370: 1065-1070.
- Elçi, L., Arslan, Z., and Tyson, F. J., (2000) Flow Injection Solid Phase Extraction with Chromosorb-102: Determination of Lead in Soil and Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 55: 1109-1116.
- Elçi, A., (2000) Akışa Enjeksiyonlu Analiz ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi, Bitirme Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri, 35s.
- Elçi, L., Eser Element Ders Notları, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli, 2001.
- Elçi, L., (1983) Bazı Eser Elementleri Aktif Karbonla Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.
- Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., Moreira, B. C., Costa, A. C. S., and Santelli, R. E., (2000) An On-Line Continuous Flow System for Copper Enrichment and Determination by Flame Absorption Spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 403: 259-264.
- Ferreira, S. L. C., Santos, W. N. L., and Lemos, V. A., (2001) On-Line Preconcentration System for Nickel Determination in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 445: 145-151.
- Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., Santelli, R. E., Ganzarolli, E., and Curtius, A. J., (2001) An Automated On-Line Flow System for The Pre-Concentration and Determination of Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Microchemical Journal*, 68: 41-46.
- Fritz, J. S., (1999) Analytical Solid Phase Extraction, *Wiley-VCH*, New York, s2-14.

- Garbos, S., Rzepecka, M., Bulska, E., and Hulanicki, A., (1999) Microcolumn Sorption of Antimony(III) Chelate for Antimony Speciation Studies, *Spectrochim. Acta B*, 54: 873–881.
- Hosten, E., and Welz, B., (1999) Evaluation of an Immobilised Macrocyclic Material for On-Line Column Preconcentration and Separation of Cadmium, Copper and Lead for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 392:55-65.
- Höl, A. (2005) İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 95s.
- Karatepe, A. (2006) Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 164s.
- Keskin, E., (2002)  $\beta$ -Blokör Grubu İlaçlardan Asebutolol'ün Akış Enjeksiyon Analiz Yöntemi ile Miktar Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van, 39s.
- Kunç, Ş., (1994) Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, *Fırat Üniversitesi Yayınları*, Elazığ.
- Lemos, V. A., Baliza, B. X., Yamaki, R. T., Rocha, M. E., and Alves, A. P. O., (2003) Synthesis and Application of a Functionalized Resin in On-Line System for Copper Preconcentration and Determination in Foods by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 61: 675-682.
- Liu, Z. S., and Huang, S. D., (1993) Automatic On-Line Preconcentration System for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for The Determination of Trace Metals in Sea Water, *Anal. Chim. Acta*, 281: 185–190.
- Lossi, P., Filho, N. L. D., Moreira, J. C., and Compos, J. T. S., (1996) Sorption and Preconcentration of Metal Ions on Silica-Gel Modified with 2,5 Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole, *Anal. Chim. Acta*, 327: 183–190.
- Merritt, W., Settle, D., (1981) Instrumental Methods of Analysis, *International Student Edition*, New-York.
- Mizuike, A., (1983) Enrichment Technuques for Inorganic Trace Analysis, *Springer-Verlag*, New-York.
- Moraes, S. V. M., Brasil, J.L., Milcharek, C. D., Martins, L. C., Laranjo, M. T., Gallas, M. R., Benvenuto, E. V., and Lima, E. C., (2005) Use of 1,3- Diaminepropane-3-Propyl Grafted onto a Silica Gel as a Sorbent for Flow- Injection Spectrophotometric Determination of Copper(II) in Digests of Biological Materials and Natural Waters, *Spectrochimica Acta Part A*, 62: 398-406.

- Naghmush, A. M., Pyrzynska, K., and Trajanowicz, M., (1995) Flame AAS Determination of Lead in Water with Flow- Injection Preconcentration and Speciation Using Functionalized Cellulose Sorbent, *Talanta*, 42: 851-860.
- Namboothiri, K. K., Balasubramanian, N., Ramakrishna, T. V., (1991) Spectrophotometric Determination of Thallium After Its Extraction as an Ion-Pair of The Chloro-Complex and Pryonine G, *Talanta*, 8: 945-949.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., and Doğan, M., (2000) Determination of Trace Metal Ions by AAS in Natural Water Samples After Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complexes on Activated Carbon Column, *Talanta*, 52: 1041-1046.
- Novikov, E. A., Shpigun, L. K., and Zolotov, Y. A., (1990) Flow- Injection Extraction Spectrophotometric Method for the Determination of Lead and Its Combination with Minicolumn Preconcentration, *Anal. Chim. Acta*, 230: 157-162.
- Peña, Y.P., López, W., Burguera, J. L., Burguera, M., Galignani, M., Brunetto, R., Carrero, P., Rondon, C., and Imbert, F., (2000) Synthetic Zeolites as Sorbent Material for On-Line Preconcentration of Copper Traces and Its Determination Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 403: 249- 258.
- Petrucci, R. H., and Harwood W. S., (1995) Geçiş Elementleri, Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar, 2, (Uyar, T.), *Palme yayıncılık*, Ankara, s861-864.
- Pinto, J. J., Moreno, C., and García-Vargas, M., (2004) A Very Sensitive Flow System for The Direct Determination of Copper in Natural Waters Based on Spectrophotometric Detection, *Talanta*, 64: 562-565.
- Purohit, R., and Devi, S., (1992) Determination of Trace Amounts of Lead by Chelating Ion Exchange and On-Line Preconcentration in Flow- Injection Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 259: 53-60.
- Rao, T. P., Karthikeyan, S., Vijayalekshmy, B., and Iyer, C. S. P., (1998) Speciative Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) Using Flow-Injection On-Line Preconcentration and Flame Atomic-Absorption Spectrometric Detection, *Anal. Chim. Acta*, 369: 69-77.
- Saraçoğlu, S., (2001) Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 142s.
- Sayın, G., (2001) Akışa Enjeksiyon Sistemi ile İyon Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 47s.
- Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., and Dehghan, K., (2003) On-Line Preconcentration and Determination of Cobalt by Chelating Microcolumns and Flow Injection Atomic Spectrometry, *Talanta*, 59: 719-725.

- Silva, E. L. D., Ganzarolli, E. M., and Carasek, E., (2004) Use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub> in an Automated On-Line Preconcentration System for Determination of Copper and Cadmium by FAAS, *Talanta*, 62: 727-733.
- Silva, E. L. D., Martins, A. O., Valentini, A., Fávere, V. T. D., and Carasek, E., (2004) Application of Silica Gel Organofunctionalized with 3(1-Imidazolyl)Propyl in an On-Line Preconcentration System for The Determination of Copper by FAAS, *Talanta*, 64: 181–189.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., (1998) Enstrümantal Analiz İlkeleri, (Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.), *Bilim Yayıncılık*, Ankara, s206-217.
- Soylak, M., Elçi, L., Akkaya, Y., and Doğan, M., (2002) On-Line Preconcentration System for Determination of Lead in Water and Sediment Samples by Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Letters*, 35(3): 487-499.
- Soylak, M., Elçi, L., and Saraçoğlu, S., (2002) On-Line Solid Phase Extraction System for Chromium Determination in Water Samples by Flow Injection – Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Letters*, 35(9): 1519-1530.
- Soylak, M., (1990) Kayseri Civarındaki Akarsuların Anorganik Kirlilik Açısından İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- Sweileh, J. A., (2000) On-Line Flow Injection Solid Sample Introduction Digestion and Analysis: Spectrophotometric and Atomic Absorption Determination of Iron, Copper and Zinc in Multi-Vitamin Tablets, *Microchemical Journal*, 65: 87–95.
- Teshima, N., Katsumata, H., Kurihara, M., Sakai, T., and Kawashima, T., (1999) Flow-Injection Determination of Copper(II) Based On Its Catalysis on The Redox Reaction of Cysteine with Iron(III) in The Presence of 1,10-Phenanthroline, *Talanta*, 50 : 41–47.
- Tony, K. A., Kartikeyan, S., Vijayalakshmy, B., Rao, T. P., and Iyer, C. S. P., (1999) Flow Injection On-Line Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Iron, Cobalt, Nickel, Manganese and Zinc in Sea Water, *Analyst*, 124: 191-195.
- Uzun, A., (1999) Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su Örneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- Wang, Z. H., Zhang, Z. P., Wang, Z. P., Liu, L. W., and Yan, X. P., (2004) Acrylic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fiber as New Packing for Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Lead and Cadmium in Environmental and Biological Samples, *Analytica Chimica Acta*, 514: 151-157.

Yıldız, A., Genç, Ö., (1993) Enstrumental Analiz, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : Berrin BÜKE  
**Baba Adı** : Mustafa  
**Anne Adı** : Zeynep  
**Doğum Yılı** : 1981  
**Doğum Yeri** : Denizli

İlk, orta ve lise öğrenimini Denizli'de tamamladı. 2002 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine devam ediyor.