

**ALTIN-APDC BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI ESER
ELEMENTLERİN DERİŞTİRİLMESİ ve AAS İLE TAYİNLERİ**

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

Şefika GÜLMEZ

Danışman: Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Temmuz, 2010

DENİZLİ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

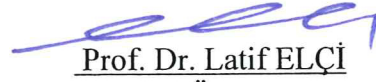
Şefika GÜLMEZ tarafından Doç.Dr. Ümit DİVRİKLİ yönetiminde hazırlanan 'Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri' başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Ümit DİVRİKLİ
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet EROĞLU
Jüri Üyesi



Prof. Dr. Latif ELÇİ
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
28/07/2016 tarih ve 20/12. sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Halil KARAHAN
Müdür

TEŐEKKÜR

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

ÇalıŐmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Prof.Dr. Latif ELÇİ'ye teŐekkür ederim.

Ars. Gör. Aslıhan KARTAL, Ars. Gör. AyŐen HL, Ars. Gör. Sevil SÖYLEYİCİ ve Uzman Abdullah AKDOGAN baŐta olmak üzere her zaman bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teŐekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca finansal olarak 2009FBE016 numara ile çalıŐmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teŐekkürü bir borç bilirim.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırılmalarının 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 : Şefika GÜLMEZ

ÖZET

ALTIN-APDC BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI ESER ELEMENTLERİN DERİŞTİRLMESİ ve AAS İLE TAYİNLERİ

Gülmez, Şefika
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi: Doç.Dr.Ümit DİVRİKLİ

Temmuz 2010, 67 Sayfa

Bu çalışmada, altın-pirolidinditiyokarbamat ile birlikte çöktürme yöntemi, Cu, Ni ve Cd'un alevli AAS ile tayinleri için geliştirildi. Analitik parametreler olarak örnek çözeltilisinin pH'ı, taşıyıcı element miktarı ve yabancı iyonların etkisi incelendi. Altın-PDC ile birlikte çöktürme sistemi ile pH 5'te Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için yeterli geri kazanma değerleri elde edildi. Geliştirilen yöntem içme suyu, atık su ve kekik suyu örneklerinin analizine uygulandı. Bu çalışmada bulunan sonuçların doğruluğu standart referans madde (BCR 715) analizi ile kontrol edildi. Ortalama geri kazanma değerleri % 97.6-101.2 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri % 1.2-2.2 aralığında değişmektedir. Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için sırasıyla 1,07 µg/L, 1,07 µg/L ve 0,03 µg/L olarak bulunmuştur (3s, N=10).

Anahtar Kelimeler: Altın- pirolidinditiyokarbamat, Birlikte çöktürme, Atomik absorpsiyon spektrometresi

Doç.Dr.Ümit DİVRİKLİ
Prof. Dr. Ahmet EROĞLU
Prof.Dr. Latif ELÇİ

ABSTRACT

PRECONCENTRATION OF SOME TRACE METALS WITH GOLD-APDC COPRECIPITATION AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRIC DETERMINATIONS

Gülmez, Şefika
M. Sc. Thesis Chemistry
Supervisor: Doç.Dr. Ümit DİVRİKLİ

July 2010, 67 Pages

In this study, a gold-pirolidindithiocarbamate co-precipitation method was developed for the determination of trace amounts of Cu ,Ni and Cd by FAAS. Several analytical parameters governing the efficiency of the co-precipitation method were evaluated including pH of sample solution and amount of carrier element. Also, the effect of interfering matrix ions were examined. Recoveries at pH 5 were sufficient for Cu(II), Ni(II), and Cd(II) with gold-PDC co-precipitation system. The developed method was applied to the analysis of the drinking and waste waters and kekik water. The procedure was validated by the analysis of standard reference material (BCR 715). The average recoveries were in the range of % 97.6-101.2 % and the relative standard deviations were in the range of 1.2-2.2 %. The detection limits for Cu(II), Ni(II) and Cd(II) in the determination by FAAS (3s, N=10) were found to 1,07 µg/L, 1,07 µg/L and 0,03 µg/L, respectively.

Key Words: Gold- pirolidindithiocarbamate, Co-precipitation, Atomic absorption spectrometry

**Doç.Dr.Ümit DİVRİKLİ
Prof. Dr. Ahmet EROĞLU
Prof.Dr. Latif ELÇİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	i
Şekiller Dizini.....	iii
Tablolar Dizini.....	iv
Simge ve Kısaltmalar.....	v
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	4
2.2.1. Işık Kaynakları.....	5
2.2.2. Atomlaştırıcılar.....	6
2.2.3. Alevli Atomlaştırıcılar.....	7
2.2.4. Alevsiz Atomlaştırıcılar.....	8
2.2.5. Monokromatörler.....	8
2.2.6. Dedektörler.....	8
2.2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler ve Önlenmesi.....	9
3. ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ, TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	11
3.1. Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi.....	11
3.1.1. Biyokimya ve Tıp.....	12
3.1.2. Çevre Bilimi.....	12
3.1.3. Endüstri ve Teknoloji.....	13
3.1.4. Diğer Alanlar.....	14
3.2. İnceleyeceğimiz Bazı Eser Elementlerin Özellikleri.....	14
3.2.1. Altın (Au).....	14
3.2.2. Bakır (Cu).....	15
3.2.3. Nikel (Ni).....	16
3.2.4. Kadmiyum.....	17
3.3. Eser Element Tayin Teknikleri Ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	18
3.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi.....	20
3.3.2. Uçuculaştırma Yöntemi.....	20
3.3.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi.....	21
3.3.4. Flotasyon Yöntemi.....	21
3.3.5. İyon Değişirme Yöntemi.....	21
3.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi.....	22
3.3.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	23
3.3.7.1. Birlikte Çöktürme.....	24
3.3.7.2. Eser Elementlerin Birlikte Çöktürülmesi.....	26
3.3.7.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	30
3.4. Ditiyokarbamatlar.....	35
4. DENEL BÖLÜM.....	37

4.1. Materyal.....	37
4.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	37
4.1.2. pH metre.....	38
4.1.3. Analitik Terazî.....	38
4.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	38
4.2.1. Stok çözeltiler.....	38
4.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi.....	38
4.2.3. Altın (III) Çözeltisi.....	38
4.2.3. Amonyum Pirohidin Ditiyo Karbamat (APDC) Çözeltisi.....	39
4.2.4. Tampon Çözeltiler.....	39
4.2.5. Cam ve Plastik Kapların Temizliği	40
4.2.6. Örnekler ve Örneklerin Alınması.....	40
4.2.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	40
4.2.8. Birlikte Çöktürme Yönteminin Optimizasyonu ile Elde Edilen Bulgular.....	41
4.2.8.1. Alevli AAS ile Elementlerin Doğrudan Tayinine Altın Miktarının Etkisi.....	41
4.2.8.2. Analitlerin Birlikte Çöktürülmelerine pH' ın Etkisi.....	42
4.2.8.3. Taşıyıcı Element Miktarının Etkisi.....	43
4.2.8.4. Amonyum Pirohidinditiyokarbamat (APDC) Miktarının Etkisi.....	44
4.2.8.5. Yabancı İyon Etkileri.....	45
4.2.8.6. Zenginleştirme Yönteminin İstatiksel Değerlendirilmesi.....	46
4.2.8.7. Yöntemin Doğruluğu.....	55
4.2.9. Gerçek Örnek Analizleri.....	56
4.2.9.1. İçme Suyu Analizi.....	56
4.2.9.2. Atık Su Analizi.....	56
4.2.9.3. Kekik Suyu Analizi.....	57
4.2.9.4. Referans Standard Madde (BCR 715) Analizi.....	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	59
6. KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri.....	5
2.2. Oyuk katot lambası.....	6
3.1. Ditiyokarbamatların genel yapıları.....	35
3.2. Na-Dietilditiyokarbamat (Na-DDTC)' nin moleküler formülü.....	35
3.3. Amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDTC)' nin moleküler yapısı.....	36
3.4. Hekzametilen amonyum-hekzametilen ditiyokarbamat (HMA-HMDTC) nin moleküler yapısı.....	36
4.1. Birlikte Çöktürme Yönteminin Deneysel Akış Şeması.....	41
4.2. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH Etkisi	43
4.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Altın Miktarının Etkisi	44
4.4. Analitlerin Tayinine APDC Miktarının Etkisi	45
4.5. Bakırın 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu.....	49
4.6. Birlikte çöktürme yöntemi ile bakırın 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon Doğrusu.....	50
4.7. Nikelin 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu.....	51
4.8. Birlikte çöktürme yöntemi ile nikelin 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon Doğrusu.....	52
4.9. Kadmiyumun 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu.....	53
4.10. Birlikte çöktürme yöntemi ile Kadmiyumun 1 M HNO ₃ 'lü ortamda kalibrasyon doğrusu.....	54

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1. Bazı gaz karışımlarının karakteristikleri.....	7
3.1. İnorganik Analitler için İnorganik Çöktürücüler.....	27
3.2. Bazı Hidroksit Tipi Toplayıcı Çökelekler.....	28
3.3. Bazı Sülfür Tipi Toplayıcı Çökelekler.....	28
3.4. Organik Toplayıcı Çökelekler.....	29
3.5. Ditiyokarbamat Türleri ile Yapılan Eser Element Tayin Çalışmaları.....	36
4.1. Alevli AAS'ye ait Aletsel Değişkenler.....	37
4.2. Analitlerin Doğrudan Alevli AAS İle Tayinine Au(III) Miktarının Etkisi.....	42
4.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Yabancı İyon Etkileri.....	46
4.4. İncelenen Analitlerin Ortalama Geri Kazanma Değerleri ve Ortalama Değerlerin Kesinliği.....	47
4.5. İncelenen Eser Elementler için Kalibrasyon Eşitlikleri.....	48
4.6. İçme Suyunda Cu, Ni ve Cd' un Geri Kazanılması.....	56
4.7. Çeşitli Su Örneklerinde Metal İyonlarının Derişimleri.....	57
4.8. Referans Standart Madde Metal İyon İçerikleri.....	58

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre
UV	Ultraviyole
OKL	Oyuk Katot Lambası
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lamba
LLE	Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat

1.GİRİŞ

1.1.GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Teknolojik gelişmeyle birlikte artan çevre kirliliği ve bunun önemli bir boyutu olan eser elementlerin nitelik ve nicelik açısından daha fazla araştırılması, canlı hayat açısından zorunlu hale gelmiştir. İnsan ve diğer canlılardaki yararlı eser element düzeylerinin, belirli sınırlar içinde ve bir denge halinde var olması gerekliliği bu konudaki hassasiyeti daha da artırmaktadır. Bazı elementlerin çok az miktarlarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin yaşamsal faaliyetler üzerindeki etkinliğini açıkça ortaya koymaktadır. Diğer yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementler oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan düşük oranlardaki elementler, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Kısaca eser elementler tüm bilim alanlarını her yönüyle ilgilendirmektedir. Bu nedenle eser element analizleri, biyoloji, tıp, ziraat, elektronik, hammadde, kalite kontrol, farmakoloji, ilaç sanayi, ileri teknoloji ürünü malzemeler ve çevre kirliliği açısından oldukça önem taşımaktadır.

Bir örnekteki mg / kg, µg / kg veya mg / L, µg / L düzeyindeki element derişimi eser element derişimi olarak tanımlanır. Bu derişimlerde olan elementlere ise eser element denir. Eser element derişimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içerisindeki çok az miktarda bulunan bu elementlerin tayini için kullanılmaktadır.

Birçok kimyasal analiz yöntemi, eser elementle bileşenler arasındaki büyük derişim farkı sebebiyle kullanılamazlar. Doğrudan kullanılabilen yöntemler oldukça az sayıdadır. Nötron aktivasyon analizi (NAA), atomik emisyon spektroskopisindeki (AES) bazı teknikler, x-ışınları yöntemleri ve sınırlı olarak atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) doğrudan analiz için kullanılabilen yöntemler olarak verilebilir.

Genellikle alevli AAS'de uygun matrikslerde µg/mL'lik derişim düzeyindeki eser element tayinleri doğrudan yapılabilmektedir. Katı örneklerin çözülmesinde kullanılan asitleri de içeren yüksek matriks bileşenleri, sulu ortamda hazırlanan kalibrasyon

standartlarının kullanıldığı yöntemlerde tayinlerin doğruluğunu bozar. Elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de birçok element için bu derişim $\mu\text{g/L}$ düzeyine düşmektedir. Ancak elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de matriks etkileri, eser element tayininde alevli AAS'ye göre daha büyük bir problem oluşturur. Sonuçta $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki elementlerin tayini hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS'de sırayla düşük derişim ve matriks etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Bu problemler sebebiyle, eser element analizinde tayin öncesi bir deriştirme(zenginleştirme) – ayırma işleminin uygulanması zorunludur.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında birlikte çöktürme yöntemi, en eski yöntemlerden olup, önemli bir yere sahiptir. Birlikte çöktürme, sulu çözeltilerden eser metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir metottur. Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ortamdan ayrılabilir. Çökelme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır.

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, toplayıcı (collector) adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltilisine, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çözeltilerden çökelek üzerinde adsorplanırlar. Toplayıcı çökelekler organik ya da inorganik karakterli olabilir.

Toplayıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltilerden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir.

Yapılan tez çalışmasında, atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu çözeltilerde bazı eser elementlerin tayini için, yeni bir toplayıcı olarak altın (III) - amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kullanımı araştırıldı. Deneyle, Au (III)-APDC ile sulu

çözüldükten sonra, AAS ile tayin edildi. Birlikte çöktürme metodunun etkinliği, örnek çözeltisinin pH'ı, taşıyıcı element ve çöktürücü reaktif miktarı parametrelerinin taranması ile belirlendi. Ayrıca, bozucu etki yapabilecek matriks iyonlarının etkisi de çalışılarak, doğruluk, kesinlik, geri kazanma değerleri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütler cinsinden değerlendirildi. Optimize edilen yöntem, içme suyu, atık su ve kekik suyunda bulunan bakır, nikel ve kadmiyumun verimli sonuçlar ile tayinine uygulandı. Geliştirilen yöntem, ayrıca referans standard maddedeki eser metal tayinlerine de uygulandı.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Giriş

Atomik spektroskopisi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya termal haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanır. Temel haldeki element atomlarının ışın absorpsiyonuna dayanan yöntem 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.

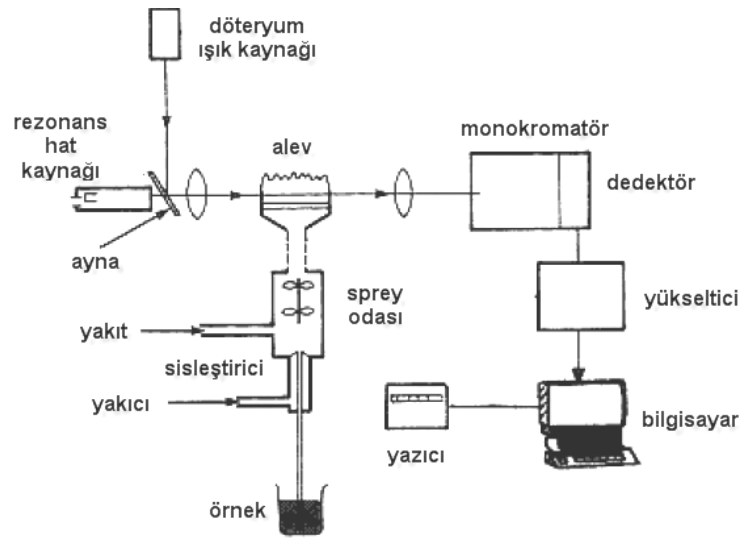
Atomik türlerin spektroskopik tayini, analit atomlarının (veya bazen Fe⁺, Mg⁺ gibi element iyonlarının) bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemler için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve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

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), seçiciliği ve basitliği nedeniyle en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS farmakolojik, atmosferik, jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, temel haldeki analiz elementi atomları üzerine absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, örnek üzerine gelen ve absorplanan ışık şiddetlerinin ölçülmesini temel alır. 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 (Fifield ve Kealey 2000).



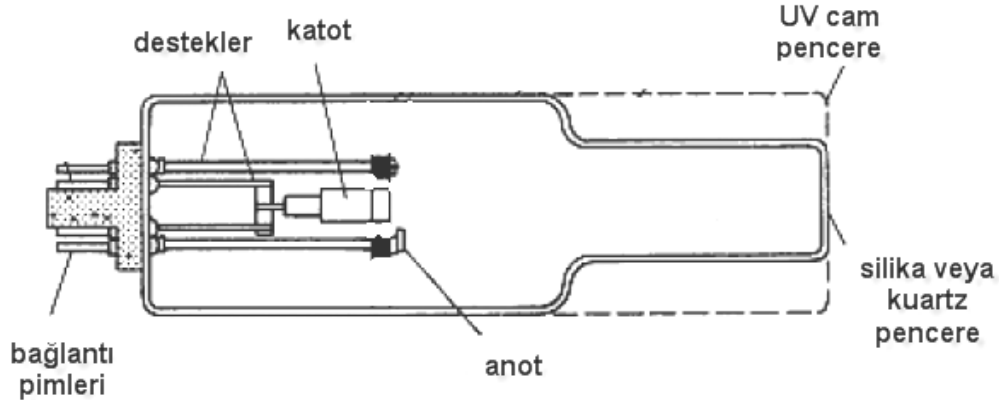
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

2.2.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır (Özcan 2001). AAS’ de kullanılan başlıca ışık kaynakları oyuk katot lambaları (OKL), yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır. Bunlar arasında AAS’ de en yaygın kullanılanları oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır.

Oyuk katot lambası, argon ve neon gibi inert bir gazla doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 2.2). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan yapılır. Katodun çapı 3-5 mm’ dir. Anot kalınca bir tel olup tungsten, nikel, tantan gibi metallere yapılır.

Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 2.2. Oyuk katot lambası

Lambadaki anotla katot arasında belirli bir potansiyel uygulandığında lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarının kopmasına neden olurlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyededir ve temel seviyeye geçerken katottaki elementin karakteristik ışınmasını yaparlar (Gündüz 1990).

2.2.2. Atomlaştırıcılar

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

Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır (Merritt ve Setle 1981, Uzun 1999).

2.2.3. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar, en eski ve hala en yaygın kullanılan atomlaştırıcılarıdır. İlk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir. 230 nm' ye kadar self-absorpsiyonu yoktur, ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter elementlerdir. Bu refrakter elementler için azot protoksit (N₂O)/asetilen alevi kullanılır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Bazı gaz karışımlarının karakteristikleri (Fifield and Kealey 2000)

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Yanma Hızı (m s ⁻¹)	Alev Sıcaklığı (K)
Propan	Hava	0,8	1900
Hidrojen	Hava	4,4	2000
Asetilen	Hava	2,7	2450
Hidrojen	Nitroz oksit	3	2850
Asetilen	Nitroz oksit	5	2950
Hidrojen	Oksijen	37	2800
Asetilen	Oksijen	25	3100

AAS' de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Analizi yapılacak çözelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı gazların oluşturduğu basınç farkından yararlanarak plastik bir boru ile emdirilir ve sisleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında

zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarla karışarak alev başlığına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri tanecikler sisleştireciden dışarı atılır. Aleve çözeltinin % 10 - 15' i ulaşır. Aleve ulaşan çözelti ilk olarak çözücüsünü kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Alev başlığında 0,1 - 1,0 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşer. Alevin sıcaklığı ve atom buharının kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağlıdır.

2.2.4. 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 atomlaştırıcıda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

2.2.5. Monokromatörler

Monokromatörler, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzeneklerdir. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS' de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (Özcan 2001).

2.2.6. Dedektörler

AAS' de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için fotoçoğaltıcı dedektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Dedektörlerde, katot yüzeyine monokromatörden gelen fotonun

çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot yüzeylerine doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Özcan 2001).

2.2.7. 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).

Kimyasal girişim, analit elementinin uçucu veya alevde zor atomlaşan, termal olarak kararlı oksit, fosfat ve sülfat gibi bileşikler oluşturmasıyla ortaya çıkar. Bu tür girişimler alev sıcaklığının yükseltilmesiyle önlenir. Fakat yüksek sıcaklık aynı zamanda iyonlaşmanın artmasına ve dolayısıyla kazancın azalmasına sebep olur. 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.

Fiziksel girişimler, örnek çözeltisinin yüzey gerilimi, uçuculuk, yoğunluk ve viskozite gibi özelliklerinden kaynaklanır. Çözeltilerin sisleşme verimi, çözeltinin yüzey gerilimi, viskozitesi ve yoğunluğuna bağlı olup atomlaşma verimi de bunlardan etkilenir. Bu tür girişim örneğin seyreltilmesi, standart ekleme veya ortam benzetme işlemleriyle önlenir (Saraçoğlu 2001).

İyonlaşma girişimi, uygun olmayan yüksek sıcaklıklı alevde ayrışan atomların büyük bir kısmının iyonlaşması sonucu oluşur. Bir elementin atomu ile iyonu farklı dalga boylarında absorpsiyon yapar. İyonlaşma ile temel enerji düzeyindeki atom sayısının azalması nedeniyle duyarlık azalır. İyonlaşma girişimi, örnek ve kalibrasyon çözeltilerindeki iyonlaşmayı bastırmak için analite göre daha kolay iyonlaşan K, Cs ve Sr gibi elementlerin ilavesiyle önlenir (Wilhard vd. 1988).

Spektral girişimler, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması nedeniyle oluşur. Ayrıca analit hattına, monokromatör ayırıcılığından daha yakın hatta sahip elementler varlığında da ortaya çıkar. Bu olay GFAAS' de alevli AAS' ye oranla daha sık oluşur (Lajunen 1992). Grafit fırında soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışık saçılmasına sebep olur. Işık saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına sebep olur.

Zemin girişimleri, ortamda bulunan molekül ve radikallerin spesifik olmayan ışık kayıplarına yol açmaları ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması sonucunda oluşur. Bu tür etkiler, absorbansta artışa neden olduğundan tayinlerin doğruluğunu bozar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çift hat, sürekli ışık kaynağı, Zeeman ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tamamında toplam absorban ve zemin absorbanı ayrı ayrı ölçülür, bunlar arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbanını verir.

3. ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ , TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, tıp, ziraat, farmakoloji, çevre ve teknoloji alanlarında elementlerin çok küçük miktarlarının önemi artmaktadır. Buna paralel olarak bu miktarlardaki elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaçta artmaktadır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok küçük miktarda bir elementin tayininde kirlenme, aletsel problemler, saf madde ihtiyacı gibi pek çok güçlükler vardır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok daha küçük miktarlardaki, eser element olarak adlandırılan elementin tayin edilebilmesi için bir seri işlemlerden geçirilmesi gerekir.

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

Eser element analizi ile ilgili ilk sistematik çalışmalar bitki fizyolojisi ve insan sağlığı ilişkisini çözmek ve insan sağlığını korumak amacıyla çalışan araştırmacıların öncelikle toksik maddelerin sınır değerlerini bulmak için yaptıkları araştırmalardır. Bitki küllerindeki eser elementler ile ilgili bu çalışmalar araştırmacılara daha geniş sistematik çalışmalar için yol gösterilmiştir. Yüksek saflıkta maddelerin eser analizinin ilk sahası reaktörlerde kullanılan nükleer materyallerin analizleridir.

3.1. Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi

Eser elementler derişimlerine rağmen, bir çok alanlarda çok önemli rol oynamaktadır.Eser elementlerin bu alanlardaki önemlerini kısaca inceleyebiliriz.

3.1.1. Biyokimya ve Tıp

Eser elementler canlı organizmaların sağlığı için büyük öneme sahip olması, faydalı olmayan elementler arasında ayırt edici bir durumdur. Bir element, eksikliğinde fiziksel ve yapısal sapmalarla, tekrarlanabilir eksiklik belirtilerine neden oluyorsa ve elementin kontrol edilmesi bu sapmaları önlüyor yada iyileştiriliyorsa bu element önemli olarak kabul edilir.Eğer faydalı elementlerin derişimi çok yüksek ise problemler ortaya çıkabilir.Bu yüzden, yiyeceklerden alınacak elementlerin vücut için gerekli kesin sınırları vardır.Eser elementlerin işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktifler, bir kısmı ise aynı zamanda enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır.Eser elementler aynı zamanda yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde, protein ve nükleik asitlerin kararlılığında önemli bir rol oynamaktadır. Biyolojik örneklerde faydalı ve faydalı olmayan eser elementlerin tayin edilmesi, insan fizyolojisinin anlaşılması, teşhiste ve bir hastalığın uygun tedavisini seçmede önemlidir.

3.1.2. Çevre Bilimi

Son 40 yıldır, doğal çevrenin kirliliği üzerine yapılan çalışmalara olan ilgi artmaktadır. Havanın, yer yüzeyinin içme ve deniz sularının ve toprağın kirliliğini azaltılması, analitik kimyaya dahil olan çeşitli bilim dallarında uzmanlaşmayı gerektiren önemli ve çok karmaşık bir iştir. Metal kirliliğinin bütün olası kaynakları fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemlerdeki atıkların su ve havayı kirletecek şekilde dışarı yayılması ve taşınması örnek olarak gösterilebilir.

Profesyonel olarak sürekli deneysel çalışmalar yapan insanlarda, derişim düzeylerinin yükselmesiyle birçok olumsuz etkiler, örnek olarak; As, Be, Cr, Ni ve

belki Cd ile kanser belirtileri, Be ve Cd ile kronik akciğer rahatsızlıkları veya Hg ve Pb ile sinirsel hastalıklarla sonuçlanabilen bozukluklar görülebilir. Bu yüzden eser elementlerin bu özellikleri göz önünde tutulduğu zaman, biyolojik sıvı ve doku matrislerinde bu elementlerin tayinine yarayan analitik tekniklere sahip olmak hayati önem arz eder.

Çevresel örneklerde tayin edilen metalik elementlerin sayısı zaten çok yüksek olup hızla artmaktadır. Bir atık suyun veya nehir ve içme sularının kalitesinin yasal gerekliliklere uyup uymadığı gibi metal tayinlerinin yönetmeliklerde belirtilen değerlere uygunluğunu kontrol etmek için rutin tayinler yapılmaktadır.

İdeal analiz metodunun, hassas, spesifik, büyük, az ve eser miktarlardan birinde doğru ve uygulanabilir, kolay, hızlı ve mümkün olduğu kadar otomatik olması istenir.

3.1.3. Endüstri ve Teknoloji

Metal, yarı iletken, seramik endüstrisi ve nükleer teknolojideki yeni gelişmeler, eser ve ultra eser element tayinlerini gerektirmektedir. Eser: 10^{-1} - 10^{-3} , mikroeser; 10^{-4} - 10^{-6} , ultramikroeser; 10^{-7} - 10^{-9} 'dur. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, safsızlık miktarına ve türüne bağlıdır. Safsızlık düzeyi ppm veya ppb düzeyinde olabilmektedir. 4. grup elementleri 3. veya 5. grup elementlerinin eser miktarda katılanması ile n - tipi ve p- tipi yarı iletkenlere dönüşür ve optik özellikleri değişir. Bunun yanında kırılma indisi, ışık absorpsiyonu ve emisyonu gibi özellikleri de etkilenir.

Süperiletkenlerde safsızlık düzeyi arttıkça süperiletkenlik geçiş sıcaklığı düşer. Yani süper iletken davranış için daha düşük sıcaklık gerekir. Özellikle manyetik karakterdeki safsızlıklar (Fe, Mn gibi) azaltılırsa süper iletkenlik ortaya çıkar.

3.1.4. Diğer Alanlar

Jeolojik araştırmalar sırasında, kayaçlarda ve sulu örneklerde eser element tayinleri oldukça önemlidir. Sanat alanındaki metalik olmayan malzemeler yanında metalik olanların da kimyasal yapısı, sahte olup olmadığının anlaşılmasında eser element düzeyleri önemli ipuçları sağlar. Çanak, çömlek ve porselen yapımında kullanılan killerde ve mermerlerde bulunan element derişimi, tek bir yolla yapılmış maddeleri karakterize ederken, insanın parmak izi gibi sayısal bir veri oluşturur.

3.2. İnceleyeceğimiz Bazı Eser Elementlerin Özellikleri

3.2.1. Altın (Au)

Altın, periyodik tablonun geçiş metalleri arasında bulunur. Yumuşak, parlak sarı renkte metalik bir elementtir. Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilkçağlardan beri ilgisini çekmiştir. Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan çok ağır bir metaldir. Üstelik kolay kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır; bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en kıymetli metallere sayılmıştır.

Altın, dünyanın geniş bir bölümünde düşük konsantrasyonlarda bulunur. Yer küresinin tahminen 0,001 ppm (milyonda bir)ini teşkil eder. Kalaverit (Au_2Te_4), silvanit ($Au_2Ag_2Te_6$) ve krennerit (Au_8Te_6) mineralleri olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarları bulunabilir. Volkanik kuvarların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve külçe halinde bulunur.

Elektrik iletkenliği yüksek (bakırdan daha çok gümüşten biraz az) olan ve kolayca kimyasal tepkimelere girmeyen altın en çok elektrik ve elektronik sanayilerde bağlantıların, terminallerin, baskı devrelerinin, transistörlerin ve yarı iletken sistemlerin

kaplanmasında kullanılır. Üstüne düşen kızılötesi ışınların yaklaşık yüzde 98'ini yansıtarak geri çevirebilen ince altın levhalar, uzay elbiselerinin başlığındaki göz deliklerinde zararlı ışıklardan korunmayı ve suni uyduların yüzeylerinde sıcaklığın denetlenebilmesini sağlar. Büyük büro binalarının pencerelerinde de gene ince levhalar halinde altın kullanılması, yalnız estetik açısından değil, bu yansıtıcı yüzeyin çevreyle ısı alış-verişini büyük ölçüde azaltmasından kaynaklanır. Lal camlara parlak kırmızı rengini veren, camsı kütlelerin içinde kolloidal halinde dağılmış olan çok az miktardaki altındır. Ancak insanlar çoğunlukla takı ve süs eşyası içinde kullanır (<http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>).

3.2.2. Bakır (Cu)

Periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında bulunan bakır, metalik kahverengi renktedir ve doğada katı halde bulunur.

Kıymetli metallere olan bakır günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Bakır dayanıklı ve korozyona çok dirençli olması nedeniyle yüzyıllardır para basımında kullanılmıştır. Elektrikçi iyi iletmesi sayesinde elektronik endüstrisinde büyük önem kazanmıştır.

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

Bakır, sadece canlı memeliler için değil aynı zamanda bitkiler ve küçük organizmalar için de hayati bir elementtir. Askorbik asit, oksidaz, tirozinaz, laktoz ve monoamin oksidaz gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçası olarak birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunan bakır, bunların sağlıklı yaşamı için gereklidir. Bakır, bu proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır. Yaşam için çok küçük bir miktarı gereklidir ama daha fazlası özellikle bakteri, deniz yosunları ve mantarlar için zehirlidir.

İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Kalıtsal protein seruloplazmin (Kan plazmasında bulunan protein) eksikliği aşağı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>).

Pestisit olarak kullanılan bakır bileşiklerinden bazıları bazik asetat, karbonat, klorür, hidroksit ve sülfattır. Ticari bakımdan en önemli bakır bileşiği $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ' dur. 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 zenginleştirme 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.

3.2.3. Nikel (Ni)

Nikel gümüş-beyaz renkli bir metaldir. Doğada katı halde bulunur ve oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur.

Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman Gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır.

Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır.

Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>).

3.2.4. Kadmiyum

Kadmiyum, gümüşsü beyaz renkte bir metaldir. Bu element, hemen hemen kalay kadar yumuşaktır ve büküldüğünde onun gibi bir çıtırtı çıkarır. Kadmiyum, kolayca levha haline getirilebilir ve yüzeyi oldukça iyi parlatılabilir. Bu metalin erime ve kaynama sıcaklıkları oldukça düşüktür (sırasıyla, 321°C ve 765°C).

Kadmiyumu ilk kez 1817'de Alman kimyacı Friedrich Strohmeyer, bir çinko karbonat örneğinde buldu; aynı tarihte iki başka bilim adamı da kadmiyuma bir çinko oksit örneğinde rastladılar. Kadmiyumun önemli sayılabilecek miktarlarda bulunduğu mineral, kadmiyum sülfür yapısındaki grinokittir. Kadmiyum her zaman çinko cevherleriyle birlikte bulunur ve çinko üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilir.

Kadmiyum nemli havada matlaşarak gri renge bürünür ve yüzeyinde bir oksit katmanı oluşur. Bu özelliği nedeniyle metallerin paslanmaya ve çürümeye karşı korunmasında kaplama maddesi olarak kullanılır; kadmiyum, öteki metallerin yüzeyine, elektrikli ya da elektrolitik kaplama denen bir yöntemle kaplanır. Kadmiyum bileşikleri zehirli olduğu için yiyecek kaplarında kullanılmaz.

Kadmiyum, ağır metallerle karıştırılarak alaşım haline getirilebilir. Bu elementten ayrıca uzun ömürlü nikel-kadmiyumlu pillerin yapımında ve nötron soğurucu olarak nükleer reaktörlerde yararlanılır. Kadmiyum bileşikleri pigment (renk verici madde) olarak seramik sırlarında, boyalarda ve plastiklerde kullanılır. Pek çok fotoğraf makinesinde de kadmiyum sülfürlü fotosellerden yararlanılır (<http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>).

3.3. Eser Element Tayin Teknikleri Ve Zenginleştirme Yöntemleri

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

Eser element analizinde karşılaşılan problemler şöyle sıralanabilir:

Örnek alınması,

- Aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması,
- Örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi),
- Kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler,
- Doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması,

Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

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.

Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.

Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

Ayrırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır. (Elçi L. 2001).

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

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

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 kriter ise önderiştirme katsayısıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad 3.2$$

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.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemlere kısaca değinilmiştir (Mizuike 1983; Minczewski vd 1982; Elçi L. 2001).

3.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Özütleme, uygun bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Basit ve hızlı olması nedeniyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise su ile karışmayan organik çözücülerdir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin konsantrasyonu arasındaki oran denge halindedir. Bu oran aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$k = C_0 / C_w \quad (3.3)$$

Burada k dağılım sabiti, C_0 organik fazda çözünen maddenin konsantrasyonu, C_w ise sulu fazda çözünen maddenin konsantrasyonudur. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde, ana bileşenler ortamdaki uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğeri ise sulu fazdaki eser elementler şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılan ise ikincisidir.

3.3.2. Uçuculaştırma Yöntemi

Bu yöntem, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Matris ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma, ya matrisin uçurulması ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak inorganik eser analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

3.3.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi

Elektrobiriktirme, çeşitli elektrolit çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle eser miktardaki ağır metallerin toplanıp, sonra küçük hacim içerisine sıyrılarak yapılan bir zenginleştirme yöntemidir.

Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.3.4. Flotasyon Yöntemi

Flotasyon, sulu çözeltide bulunan iyonların, gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine çıkarılması tekniğidir. Hidrofobik maddeler gaz kabarcıklarına kolaylıkla tutunurlar ve yüzeye çıkarlar. Hidrofilik maddeler yüzey aktif maddelere tutturulur, daha sonra flotasyon tekniği uygulanır. Flotasyon tekniği, özellikle sanayide metallerin geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Son yıllarda flotasyon tekniği, ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

3.3.5. İyon Değiştirme Yöntemi

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme işlemi de geniş olarak uygulanmaktadır. İyon değiştirme işleminde, iyon değiştirici reçinelerden eser düzeyde metal iyonları içeren çözeltiler geçirilerek reçinelerde tutunmaları sağlanır. Reçinede tutunan iyonlar daha küçük hacimdeki bir çözücü ile reçineden geri alınarak deriştirilir.

İyon değiştirici reçineler olarak, çözelti ortamında çözünmeyen büyük molekülü doğal ve yapay maddeler kullanılır. Bunlar, organik ve inorganik karakterli olabilir. Killer ve zeolitler eskiden beri bilinen inorganik iyon değiştiricilerdir. Zeolitler genel olarak $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formülü ile gösterilir ve yapılarında bulunan Na^+ iyonlarını Fe^{2+} ,

Mn^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahiptirler. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır. Katyon değiştirici reçineler olarak sülfone edilmiş polistiren veya karboksil grubu içeren polimetakrilat, anyon değiştirici reçineler olarak kuaterner amonyum grubu içeren polistiren veya poliamin polistiren kullanılır.

3.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak kullanılmaktadır.

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 şelatlaştırıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. şelatlaştırıcı içermeyen iyon değiştiricilerin seğimliliği çok azdır. şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerde seğimlilik fazla olmasına karşılık kapasiteleri dūřüktür. Seęimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleyme ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir.

Katı faz özütleme yöntemi genelde üç şekilde uygulanır:

Çalkalama Tekniği: Analitin içinde bulunduğu çözeltiliye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre birlikte çalkalanırlar. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözeltiliye 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.

Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği: Bu uygulama da analit çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutulan elementler uygun eluent ile alınır tayin edilir. Büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanır.

Kolon Tekniği: Katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. 35 mg-5g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100-500mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır.

Katı faz özütlemesi için hangi işlem kullanılırsa kullanılsın 4 temel işlem basamağını içerir. Adsorplayıcı fazdan örnek geçirmeden önce, pH, iyonikşiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (kör çözelti) 5-10 ml'sinin geçirilmesiyle şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması kromotogramda 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 elde edilir.

3.3.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme, kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olup eser analizde zenginleştirme yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çöktürücü reaktif, ayrılacak olan metal iyonunu içeren çözeltiye eklenir ve aşağıdaki reaksiyona göre, metalin suda çözünmeyen bileşiği oluşturulur:



Burada, M^{+x} , metal iyonunu, X^{-x} , çöktürücü iyonu göstermektedir. Bu reaksiyon, dengeye ulaşmayla son bulur. Denge sabiti ($K_{çç}$)

$$K_{çç} = [M]^a [X]^b \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Çöktürmeyle etkili ayırmalarda, çöktürücü reaktif, ayrılacak element için seçici olmalıdır. Seçimlilik, analite bağlı olarak maskeleyici reaktif ya da uygun pH değeri kullanılarak sağlanabilir. Çökelmenin başlaması için çökeleğe ait iyon çarpımı, çözünürlük çarpımı değeri olan $K_{çç}$ 'yi aşmalıdır. Başka bir deyişle çözelti, çökelek iyonları ile aşırı doyurulmalıdır (Elçi ve Divrikli 2002).

3.3.7.1. Birlikte Çöktürme

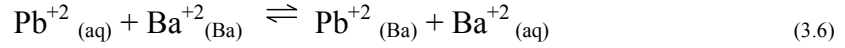
Birlikte çöktürme, deney şartları altında çözünen maddelerin oluşan çökelek üzerinde safsızlık halinde toplanmaları olarak tanımlanır. Birlikte çöktürme, eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır (Minczewski vd. 1982). Birlikte çöktürme, istenen elementlerin derişimlerinin çöktürme için çok düşük olması ya da miktarlarının tayin için çok küçük olması nedeniyle direk çöktürmeyle ayrılamadığı durumlarda uygulanır. Birlikte çöktürmenin, maddenin kristal örgüsü içinde safsızlık içermesi ve çökelti yüzeyinde eser elementleri adsorplaması şeklinde iki şekli vardır.

Hahn'a göre birlikte çöktürme üç şekilde olur;

- * İzomorf karışık kristal oluşumu
- * Anormal karışık kristal oluşumu
- * Adsorpsiyon

Karışık kristal oluşumu, birlikte çöken eser metal iyonları ile toplayıcının kristal örgüsündeki iyonların yer değiştirmesini içerir. Bu yer değişiminin oluşabilmesi için iki iyonun aynı yüke sahip olması ve büyüklükleri arasındaki farkın da % 5'ten küçük olması gerekir. Ancak birlikte çöken iyonların miktarı sınırlıdır ve kristaller düzensiz şekilde oluşur.

Örnek olarak BaSO₄'ta, PbSO₄ 'ın birlikte çöktürülmesi aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Burada, Ba⁺²_{Ba} , BaSO₄ kristalinde baryum iyonunun bulunduğu uçtaki Ba⁺² iyonunu gösterir. Pb⁺²_{Ba} , BaSO₄ kristalinde, baryum iyonunun bulunduğu uçtaki Pb⁺²,yı gösterir. Bu bir dengedir. Parçalama veya yavaş çöktürme, karışık kristal oluşumu derişimini azaltamaz. Karışık kristal sadece yüzeyde değil, aynı zamanda kristalde de oluşur. Bu yüzden, tanecik büyüklüğündeki değişmeler, karışık kristal oluşumunu etkilemez. Yüzey adsorpsiyonu olduğunda adsorpsiyon uçlarının sayısı, kristaldeki iyonların sayısına göre daha küçüktür. Karışık kristal oluşumunda ise tüm örgü ya da içteki uçlar, matriks iyonları için daha uygundur.

Birlikte çöktürmenin ikinci mekanizması “hapsetme”dir. Çökelek oluşumu süresince, bir kristal hızlı şekilde büyüyorsa, karşı iyon tabakasındaki yabancı iyonlar büyüyen kristal içinde hapsedilebilir (Divrikli eser element ders notları 2009).

Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları özellikle de kristal iyonlarını çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötraliteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin, PbSO₄ eser iyonları CaSO₄ kristal yüzeyinde adsorplanırlar.

3.3.7.2. Eser Elementlerin Birlikte Çöktürülmesi

Eser elementlerin birlikte çöktürülmesinde taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek oluşturulur. Bu toplayıcıları oluşturma yöntemleri şunlardır:

- Örnek çözeltiye taşıyıcı (toplayıcı) çökelek oluşturacak elementler eklenir.
- Örnek çözeltide mg miktarında mevcut bir element çöktürülür.
- Eser elementten daha büyük çözünürlük çarpımına sahip matriks elementi kısmen çöktürülür.

Toplayıcı çökeleğin sahip olması gereken özellikler (Divrikli Eser element ders notları 2009):

- Oluşan çökelek kolay süzülmesi ve yıkanmalıdır.
- Tayin basamağında çökelek bileşenleri girişim yapmamalı veya ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Katı analiz tekniği ile analizde çökelek spektral tampon taşıyıcı ya da iç standart olarak kullanılabilir.
- Toplayıcı çökeleğin eser elementlerin tamamını alacak miktarı olabildiğince küçük olmalıdır. Bu zenginleştirme faktörünü artırır.
- Çökelek seçimli toplayıcılık özelliğine sahip olmalı veya maskeleyme, pH, çözünürlük farkı gibi olaylarla seçimlilik sağlayabilir.

Eser elementlerin kantitatif olarak birlikte çöktürülüp matriksten ayrılması için, inorganik ve organik karakterli toplayıcılar kullanılır.

Bazı toplayıcı çökelek örnekleri 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 numaralı tablolarda gösterilmiştir.

İnorganik toplayıcılarla birlikte çöktürme halojenler, hidroksitler, sülfürler, vb. ile yapılır.

Tablo 3.1. İnorganik Analitler için İnorganik Çöktürücüler (Elçi ve Divrikli 2002)

Çöktürücü Tipi	Eser Elementler	Çöktürücü Reaktif
Halojenler	Ag^+ , Hg_2^{+2}	HCl
	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	$AgNO_3$
	F^-	$NaCl + Pb(NO_3)_2$
Hidroksitler	Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Sc^{+3} , Be^{+3}	
	Ga^{+3} , Zr^{+4}	NH_3
	Rh^{+4} , Ru^{+4} , Os^{+4} , Ir^{+4}	$NaHCO_3$
	Sn^{+4}	HNO_3
Sülfürler	Cu^{+2} , Zn^{+2} , Bi^{+3}	H_2S
	Hg^{+2} , Co^{+2}	$(NH_4)_2S$
Sülfatlar	Ba^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2}	H_2SO_4
	SO_4^{-2} ,	BaCl₂
Oksalatlar	Ca^{+2} , Sr^{+2} , Th^{+4}	$H_2C_2O_4$
Fosfatlar	Mg^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Zr^{+4}	$(NH_4)_2HPO_4$
	PO_4^{-3}	$MgCl_2 + NH_4Cl$

Tablo 3.2. Bazı Hidroksit Tipi Toplayıcı Çökelekler (Divrikli Eser element ders notları 2009)

Toplayıcı Element	Çöktürücü	Birlikte Çöken Eser Elementler
Al	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Nadir toprak elementleri
Bi+C	KOH	Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn
Cd	NaOH	As, Bi, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te
Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Sc, Po
Fe+Mg	NaOH	Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb
$\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3}$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Al, Co, Sb, Ti, V, W, Zr
Mg	NaOH	Sn(II), Sn(IV)

Tablo 3.3. Bazı Sülfür Tipi Toplayıcı Çökelekler (Divrikli Eser element ders notları 2009)

Toplayıcı Element	Çöktürücü Reaktif	Birlikte Çöken Eser Elementler
Ag	H_2S	Ga
Cd+ C	$\text{H}_2\text{S}+\text{Na-}$ dietilditiyo karbamat	Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni, Pb, Sb
Cu	H_2S	Ru(IV)
Sb	H_2S	Cu, Pb
La	$\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$	Cd, Co, In, Mn
Fe	H_2S	Ni, Cu

Organik reaktifler, metal iyonları ile iyonik olmayan kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler şelat adı verilen bir elektron çiftinden daha fazla organik ligand içeren yapılardır. Suda az çözünürler.

Tablo 3.4.Organik Toplayıcı Çökelekler (Elçi ve Divrikli 2002)

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte Çöken Eser Elementler	
	Anyonik Kompleksler Şeklinde	
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U	
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi	
Difenil guanidin iyodür	Tl(III)	
Metilen Mavisi İyodür	In	
	Çöktürücüler ile Oluşan Bileşik Şeklinde	
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs	
Amonyum tetra fenil borat	K	
	Metil violet veya kristal violet ile iç Kompleksi şeklinde	
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri	
Stilbazo	W, Pu	
Eriokrom siyahı T	Cr	
	Çöktürücünün aşırısı ile iç kompleks şeklinde	
Alizarin	Pu	
Antranilik asit	Zn	
1-Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu	
Kupferon	Ti, V, Zr	
Tiyöüre	Pt, Pd, Rh	
	Nötr reaktifler ile iç kompleksi şeklinde	
	Kompleksleştirici	Element
Fenolftalein	Ditizon	Ag, Cd, Co, Ni
Fenolftalein	8-hidroksikinolin	Ag, Cd, Co, Ni
Difenil amin	tiyonalid	Rh

Birlikte çöktürme teknikleri; süzme, santrifüjleme ve membran filtrede toplama olmak üzere üç şekilde yapılabilir.

Bu çalışmada santrifüjleme yöntemi kullanılmıştır ve yöntem deneysel kısımda anlatılmaktadır.

3.3.7.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Elçi ve Divrikli, su ve sediment örneklerindeki bazı eser metallerin seryum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi ve FAAS ile tayini üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada sulu çözelti, su ve sediment örneklerindeki Cu, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin seryum(IV)hidroksit ile birlikte çöktürülmesi ve FAAS ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Optimum pH 10,5 olarak belirlenmiştir. Yöntemi başarıyla uygulamışlar ve kantitatif geri kazanım değerleri elde etmişlerdir (Elçi ve Divrikli 2002).

Soylak ve arkadaşları, çevresel numunelerdeki eser düzeyde Pb(II) ve Cr(III) elementlerinin 5-kloro-2-hidroksianilin-bakır(II) kompleksi ile birlikte çöktürmeyle ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Yöntemin su gibi çevresel numunelerde uygulanabileceğini görmüşlerdir (Soylak vd 2008).

Elçi ve Saraçoğlu, eser element analizi için diyaliz çözeltilisine magnezyum hidroksitle birlikte çöktürme tekniğini tanımlamışlardır. Diyaliz çözeltilisindeki Cd, Co, Cu, Mn ve Ni elementlerinin tayini için magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemini uygulamışlar ve kantitatif geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Analizler GFAAS' de gerçekleştirilmiştir (Elçi ve Saraçoğlu 1998).

Soylak ve Balgüneş Pb(II), Cd(II), Mn(II) ve Cu(II) eser metallere Gadolinyum Hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirmesini ve AAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir (Soylak ve Balgüneş 2008).

Çevresel numunelerdeki Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının membran filtre yöntemiyle zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini yine Divrikli ve çalışma arkadaşları gerçekleştirmişlerdir. Yöntem, eser düzeydeki metallerin selüloz membran filtre üzerinde toplanması ve zenginleştirilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemle geri kazanım değerlerini %93-100 aralığında ve tayinlerin standart sapmasını da %10' dan düşük olarak elde etmişlerdir (Divrikli vd 2007).

Soylak ve çalışma arkadaşları çevresel örneklerdeki ağır metallerin erbiyum hidroksitle birlikte çöktürülerek FAAS ile tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemi toprak, sediment ve doğal su numunelerine başarıyla uygulamışlar ve %95' in üzerinde geri kazanım değerleri elde etmişlerdir (Soylak vd 2005).

Soylak ve arkadaşları, taşıyıcı element kullanılmaksızın triazol ile birlikte çöktürme yöntemiyle bazı ağır metallerin ayırma ve zenginleştirmesine yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Triazol çöktürücü reaktif olarak asetonitrilde (0.2%, w/v) hazırlanmıştır. Çeşitli katı-sıvı numunelerdeki eser elementler için taşıyıcı element kullanılmaksızın çöktürücü reaktif olarak triazol kullanımının kantitatif sonuçlar verdiğini ispatlamışlardır (Soylak vd 2008).

Sulu çözülden Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirmesi için taşıyıcı elemente ihtiyaç duymadan 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-one (POHBAT) ile birlikte çöktürme yöntemini Duran ve arkadaşları gerçekleştirmişlerdir. Tayinler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem sertifikalı referans maddelerin analizine başarıyla uygulanmıştır (Soylak vd. 2009).

Soylak, çevresel numunelerdeki eser Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının bakır hidroksit ile birlikte çöktürülerek ayırma ve zenginleştirmesi üzerine çalışmışlardır. Yöntem su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Soylak vd. 2008).

Tokalioğlu ve arkadaşları, yiyecek numunelerindeki Pb ve Cd elementlerinin birlikte çöktürme yöntemiyle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada 2-merkaptobenzotiazol (MBT) şelatlayıcı reaktif olarak ve Cu da taşıyıcı element olarak kullanılmıştır. Tayinler GFAAS' de gerçekleştirilmiştir (Tokalıoğlu vd. 2009).

Üre, sediment ve diyaliz çözeltilisindeki eser ağır metallerin samaryum hidroksit ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemi Soylak ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Analizler FAAS' de gerçekleştirilmiştir. Samaryum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemi sonucunda kantitatif sonuçlar elde etmişler ve yöntemin üre ve diyaliz çözeltilisi analizleri için çoklu element zenginleştirme tekniği olarak oldukça kullanışlı olduğunu ispatlamışlardır (Soylak vd. 2003).

Soylak ve arkadaşları, Co(II) ve Mn(II) elementlerinin Cu(II)-8-Hidroksikinolin ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntem geliştirmişlerdir. pH, taşıyıcı element miktarı, vs. gibi analitiksel parametreleri incelemişler ve eser Co(II) ve Mn(II) elementleri için kantitatif sonuçlar elde etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları (3N) Co(II) için 0,86 µg/L ve Mn(II) için 0,98 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem gerçek numunelere başarıyla uygulanmıştır (Soylak vd. 2007).

Tüzen ve çalışma arkadaşları, bazı eser elementlerin birlikte çöktürülerek ayrılması üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada çevresel numunelerdeki eser Co, Pb, Cu, Fe ve Zn elementlerinin FAAS ile tayininden önce Ni²⁺ -2-nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit ile birlikte çöktürülerek ayrılmasında kantitatif geri kazanımlar elde etmişlerdir (Tüzen vd. 2010).

Minamisawa ve arkadaşları, rutenyumun çitosan ile birlikte çöktürülmesi ve GFAAS ile tayinini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Optimum pH 7,5-8,5 aralığı olarak tespit edilmiştir. Yöntem su numunelerine uygulanmıştır (Minamisawa vd. 1999).

Deniz suyu ve mineral sulardaki Cu, Cd ve Pb elementlerinin alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi ve ardından FAAS ile tayinini Döner ve Ege gerçekleştirmiştir.

pH 7' de kantitatif olarak geri kazanım elde edilmiş ve bağıl standart sapma %2-3 olarak tespit edilmiştir. Yöntem standart referans maddelere uygulanmıştır (Döner ve Ege 2005).

Lakshtanov ve Stipp, evropiyum(III) elementinin kalsit (CaCO_3) ile birlikte çöktürülmesi çalışmasını başarıyla gerçekleştirmişlerdir (Lakshtanov ve Stipp 2003).

Soylak ve arkadaşları, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının taşıyıcı element kullanılmaksızın birlikte çöktürme yöntemi uygulanarak ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemi, yeni sentezlenen organik çöktürücü, 5-kloro-3-[4-(triflorometoksil)fenilimino]indolin-2-one (CFMEPI) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elementler AAS' de tayin edilmiştir. Yöntem katı ve sıvı örneklerle başarıyla uygulanmıştır (Soylak vd. 2009).

Su numunelerinde birlikte çöktürme-hidrür oluşturmali AAS kombinasyonu ile arsenik türlemesini yine Soylak ve çalışma arkadaşları gerçekleştirmişlerdir (Soylak vd. 2008).

Wang ve arkadaşları, hegzagonal baryum ferrit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) hazırlanmasında sol-gel metodu ile birlikte çöktürme tekniğini karşılaştırmışlardır. Önceki sonuçlara ve elde edilen sonuçlara dayanılarak, düşük sıcaklıklarda $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hazırlanmasında birlikte çöktürme yönteminin sol-gel yönteminden daha basit ve kontrol edilebilir olduğu sonucuna varmışlardır (Wang vd. 2008).

Çevresel örneklerdeki bazı eser elementlerin FAAS ile tayinleri için çoklu element birlikte çöktürme yöntemiyle ayrılma ve zenginleştirme çalışmalarını da Tuzen ve Soylak gerçekleştirmiştir. Yöntem Pb(II), Cd(II), Cr(III), Ni(II) ve Mn(II) iyonlarının Cu(II)-dibenzilditiyokarbamat ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve zenginleştirilmesine dayanır. Tayinler FAAS ile gerçekleştirilmiş ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir (Tuzen ve Soylak 2008).

Su numunelerindeki ağır metal iyonlarının Bi(III)-4-metilpiperidinditiyokarbamat (Bi(III)4-MPDC) ile birlikte çöktürme sistemiyle ayırma ve zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri Yağan ve çalışma arkadaşları tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kantitatif geri kazanımlar (>%95) elde etmişlerdir (Yağan vd. 2007).

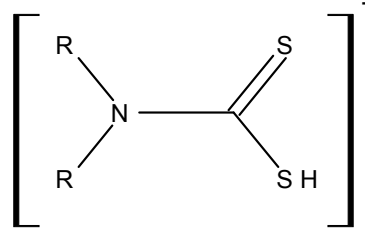
Elçi ve arkadaşları, yüksek tuz içeriğine sahip numunelerdeki bazı metallerin eser miktarlarının kobalt-dietilditiyokarbamat ile birlikte çöktürülerek AAS ile tayini üzerine çalışmışlardır. Optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. Yöntem deniz suyu ve diyaliz çözeltilerine uygulanmış ve gözlenebilir sınırları (s=3, n=20) Cu, Fe, Pb, Mn, Cd, Ni ve Zn için sırasıyla 16, 54, 64, 15, 4, 18 ve 20 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur (Elçi vd. 1997).

Fujiwara ve arkadaşları, deniz suyundaki Cr(III) ve Cr(VI)'nin Co(II)-APDC ile birlikte çöktürme yöntemiyle seçimli ayrılması üzerine çalışmışlardır. pH 2' de Cr(III) iyonları başarıyla Cr(VI) iyonlarından ayrılmıştır (Fujiwara vd. 1981).

Sun ve arkadaşları, doğal sulardaki molibdat iyonunun hızlı tayini için birlikte çöktürme ve nötron aktivasyon analizi üzerine çalışmışlardır. Molibdat iyonunun birlikte çöktürülmesi için tiyonalid-amonyum pirolidinditiyokarbamat kompleksi kullanılmıştır. Çökelek nötron aktivasyon analizi için membran filtre üzerinde toplanmış ve analiz gerçekleştirilmiş ve kantitatif geri kazanım değeri elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelere uygulanarak test edilmiştir (Sun vd. 1999).

3.4. Ditiyokarbamatlar

Ditiyokarbamat bileşikleri, yapısında elektron verici özellikte kükürt atomları bulunan bileşiklerdir ve bunların genel formülleri aşağıdaki gibidir:

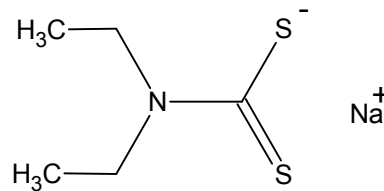


Şekil 3.1. Ditiyokarbamatların genel yapıları

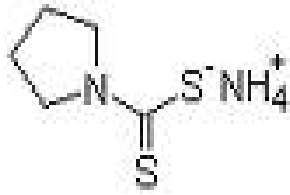
Ditiyokarbamatlar, metal iyonları ile dört-елеmanlı halkalı bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girerler ve bu bileşikler genellikle suda çözünmezler. Ditiyokarbamatlar çok sayıda elementle aynı reaksiyonu verirler, fakat uygun bir maskeleyici reaktif kullanımıyla seçimlilikleri artırılabilir.

Ditiyokarbamatların özellikleriyle ilgili çalışmalar Hulanicki tarafından gerçekleştirilmiş olup, analitik amaçlı kullanımları ise Podhcinova ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir (Minczevski 1982).

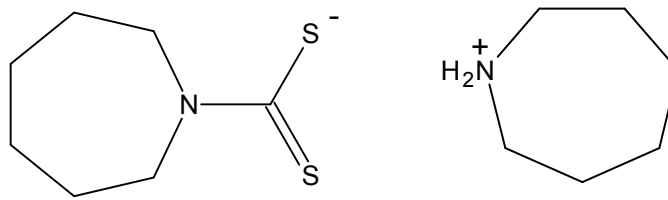
Analitik çalışmalarda en çok kullanılan ditiyokarbamat bileşikleri Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4' te görülmektedir.



Şekil 3.2. Na-Dietilditiyokarbamat (Na-DDTC)' nin moleküler formülü



Şekil 3.3. Amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDTC)' nin moleküler yapısı



Şekil 3.4. Hekzametilen amonyum-hekzametilen ditiyokarbamat (HMA-HMDTC)' nin moleküler yapısı

Ditiyokarbamatlarla yapılan önceki çalışmalar Tablo 3.5' te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Ditiyokarbamat Türleri ile Yapılan Eser Element Tayin Çalışmaları

Ditiyokarbamat Türü	Matriks	Tayin Edilen Elementler
Cu(II)-DTC	çevresel örnekler	Pb, Cd, Cr, Ni, Mn
Bi(III)4-MPDC	su numuneleri	Cd, Cu, Pb
Co-DDTC	yüksek tuz içerikli numuneler	Cu, Fe, Pb, Mn, Cd, Ni, Zn
Co-DDTC	deniz suyu	Cr(III), Cr(VI)
APDTC	su numuneleri	Cd, Cu, Pb, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn

4.DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada, eser düzeyde bazı elementlerin tayinleri, altın-amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülerek zenginleştirildikten sonra alevli ve grafit fırınlı AAS ile tayinleri gerçekleştirildi.

Çeşitli su örneklerindeki eser elementlerin tayini için, toplayıcı olarak altın-amonyum pirolidin ditiyokarbamat kullanıldı. Bu çökelek üzerinde, birlikte çöktürme olayının mekanizmasına göre toplanan analitler, santrifüj tüpündeki çökeleğin santrifüjlenerek, süzülmesi ile çözelti ortamından alındı. Çökelek seyreltik nitrik asit ile çözüldükten sonra, çözeltideki eser metal iyonları alevli ve grafit fırınlı AAS ile tayin edildi.

4.1. Materyal

4.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada Cu, Ni, Cd eser elementlerinin tayini için Perkin Elmer marka AAS 700 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Bütün elementlerin tayini hava/asetilen alev başlıklı atomlaştırıcıda yapıldı. Tayinler, kalibrasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Her bir elemente ait aletsel değişkenler Tablo 4.1’de verilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcı olarak grafit fırın kullanılmıştır. Grafit fırın ticari kaplamasız olup, firma Part No: B0070699 ve Lot. No: 00/63031870’ dir.

Tablo 4.1. Alevli AAS’ye ait Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Türü	
				a	b
Cu	324.8	0,7	30	17	2
Ni	232.0	0.2	30	17	2
Cd	228.8	0,7	4	17	2

Alev türü a:Hava (L/dak.) b: Asetilen (L/dak.)

4.1.2. pH metre

Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için Crison GLP 22 ve WTW 720 marka pH metreler kullanılmıştır. pH-metrede kombine cam elektrot kullanıldı.

4.1.3. Analitik Terazî

Katı reaktiflerin tartımlarında, OHAUS ve PRECİSA marka $\pm 0,0001$ g duyarlıktaki analitik teraziler ile yapılmıştır.

4.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında daima deiyonize saf su kullanılmıştır. Kullanılan gerekli metal tuzları, hidroklorik asit, nitrik asit, asetik asit, sodyum asetat, amonyak, amonyum klorür, metil alkol analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

4.2.1. Stok çözeltiler

İncelenecek her bir elementin analitik saflıktaki nitrat tuzlarından, metal iyonu derişimi $1000 \mu\text{g/mL}$ olacak şekilde hazırlandı. Deneysel çalışmalarda, $1000 \mu\text{g/mL}$ 'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yoluyla $100 \mu\text{g/mL}$ 'lik olarak hazırlanmıştır.

4.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi

Seyreltik nitrik asit çözeltileri $0,5 \text{ M}$ 'lik, % 65 (w/w)'lik ($d=1,40 \text{ g/mL}$) derişik nitrik asit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

4.2.3. Altın (III) Çözeltisi

Bu çalışmada, birlikte çöktürme işlemlerinde kullanılan altın-pirolidin dietilditiyokarbamat çökeleğini oluşturmak amacıyla toplayıcı element olarak kullanıldı. $1000 \mu\text{g/mL}$ 'lik stok altın çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı.

4.2.3. Amonyum Pirolidin Ditiyo Karbamat (APDC) Çözeltisi

Katı APDC'den 2g tartılarak az miktar metanolde çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti, seyreltilerek kullanılmıştır. Çözelti günlük olarak hazırlanmıştır.

4.2.4. Tampon Çözeltiler

Çalışma boyunca kullanılan tampon çözeltiler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

pH 2 Tamponu: 3,12 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,245 mL % 85'lik H_3PO_4 eklenerek damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu: : 3,12 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,135 mL % 85'lik H_3PO_4 eklenerek, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu : 3,12 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf suda çözüldü ve damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

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 çözülerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: 11,7 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 1,24 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,712 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek, elde edilen çözeltiler karıştırılıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 10,7 gr NH_4Cl az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,8 mL derişik NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0,1M 500 mL NH_4Cl ve 0,1 M 250 mL NH_3 çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlandı.

pH 10 Tamponu: 7 gr NH_4Cl tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

4.2.5. Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, 1:1 HNO₃, damıtık su, 1:1 HCl ve damıtık su ile iyice yıkandı. Bu çalışma boyunca cam kaplarda benzer yol ile temizlendi.

4.2.6. Örnekler ve Örneklerin Alınması

İçme suyu örnekleri, Pamukkale Üniversitesi'nin kimya bölümü laboratuvar musluğundan alındı ve herhangi bir ön işlem den geçirilmeden analiz edildi.

Atık su, Denizli Belediyesi'nden sağlandı. Atık su bir miktar örnekle çalkalanmış olan polietilen kaplara alındı. 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldü. Örneklerin analizi, bir kaç gün içinde gerçekleştirildi. Örnekler, 4 °C'ye ayarlanmış buzdolabında muhafaza edildi.

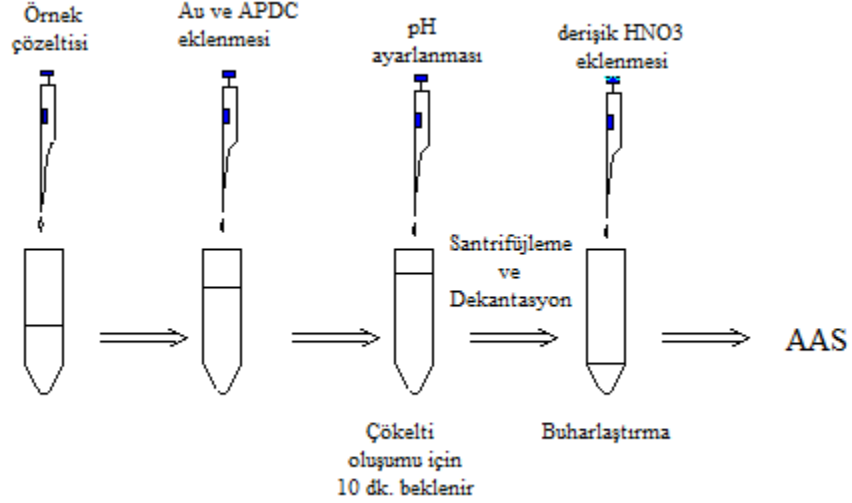
Sertifikalı atık su örneği (BCR 715), European Commission, Joint Research Centre, IRMM, Belçika' dan satın alındı.

Kekik suyu aktardan satın alındı. 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldükten sonra, getirildikleri gün analiz edildi.

4.2.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Geliştirilmesi düşünölen birlikte çöktürme yönteminin optimizasyonu için, model çözeltiler kullanıldı. Cu (II) ve Ni (II) den 20 µg, Cd (II)'den 10 µg içeren 14 mL 'lik model çözeltiler hazırlandı. Önce model çözeltilere ayrı ayrı Au(III) çözeltilisinden, 0,5 mg Au (III) içerecek şekilde eklendi. Sonra model çözeltilere, çöktürücü reaktif olarak kullanılan 5 mg APDC çözeltisi eklendi. Çözeltinin pH'ı istenen pH'a ayarlandı. 10 dakika beklendikten sonra, çözelti 3000 rpm'de 20 dakika santrifüjlendi. Çökelek üzerindeki çözelti dekantasyon yoluyla ayrıldı. Eser element yüklü çökelek 1 mL derişik HNO₃ ile çözülenerek eser elementlerin çözeltiye geçmesi sağlandı. Çözelti, ısıtıcı tabla üzerinde buharlaştırılarak son çözelti hacmi saf suyla 0.5 mL'ye tamamlandı. Bu

çözeltideki analitler doğrudan alevli AAS ile tayin edildi. Birlikte çöktürme yönteminin deney basamakları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Birlikte Çöktürme Yönteminin Deneysel Akış Şeması

4.2.8. Birlikte Çöktürme Yönteminin Optimizasyonu ile Elde Edilen Bulgular

Tayini istenen elementlerin elementlerin geri kazanma verimlerinin ortamın pH'ı, toplayıcı element miktarı, çöktürücü reaktif miktarı ve örnek hacmi gibi analitik değişkenlerle değişimi incelendi. Bu amaçla, mg/L düzeyindeki eser elementleri içeren 14 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı. Değişkenlerin optimizasyonunda, analitlerin geri kazanma verimi karşılaştırma ölçütü olarak kullanıldı.

4.2.8.1. Alevli AAS ile Elementlerin Doğrudan Tayinine Altın Miktarının Etkisi

Altın (III) pirolidin ditiyokarbamat ile birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin derişik hale getirildiği son çözeltide altın ana matriks olacaktır. Bu sebeple, AAS ile elementlerin doğrudan tayinine altın miktarının etkisi incelendi (Tablo 4.2). Bunun için ölçüt olarak altın içermeyen çözeltideki analit absorbanslarının artan altın varlığında elde edilen analit absorbanslarına yüzde oranları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

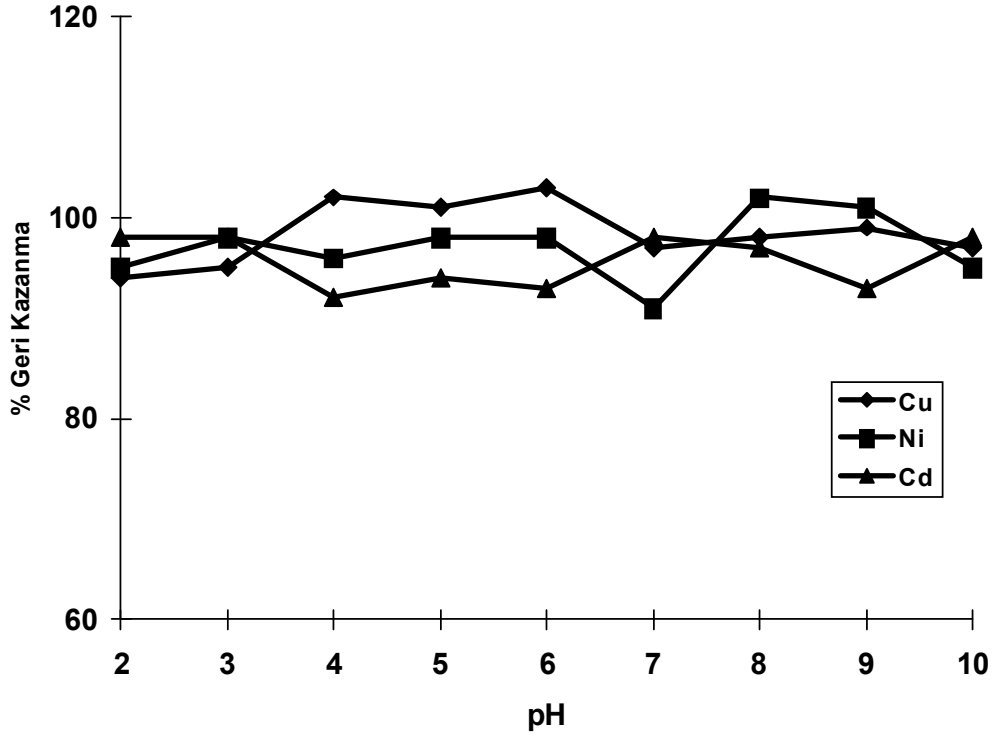
Tablo 4.2. Analitlerin Doğrudan Alevli AAS İle Tayinine Au(III) Miktarının Etkisi

Au(III) Miktarı, mg	Model Çözelti Absorbansı x100/Referans Absorbansı		
	Cu	Ni	Cd
0.1	96	95	101
0.3	96	95	95
0.5	94	99	104
1.0	95	97	95
2.0	80	75	70
5.0	76	72	61

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi incelenen elementlerin absorbans sinyalleri artan Au(III) miktarından etkilenmiştir. Cu, Ni ve Cd için 1 mg Au(III) miktarından sonra sinyal kaybı görülmüştür.

4.2.8.2. Analitlerin Birlikte Çöktürülmelerine pH'ın Etkisi

Altın (III) iyonunun ve beraberinde eser elementlerin pirolidinditiyokarbamat şeklinde çökmesi pH'ya bağlı olduğundan, analitlerin birlikte çöktürülmesine ilişkin geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi incelenmiştir (Şekil 4.2). Çözeltilerin pH'ları tampon çözelti kullanılarak ayarlanmıştır.

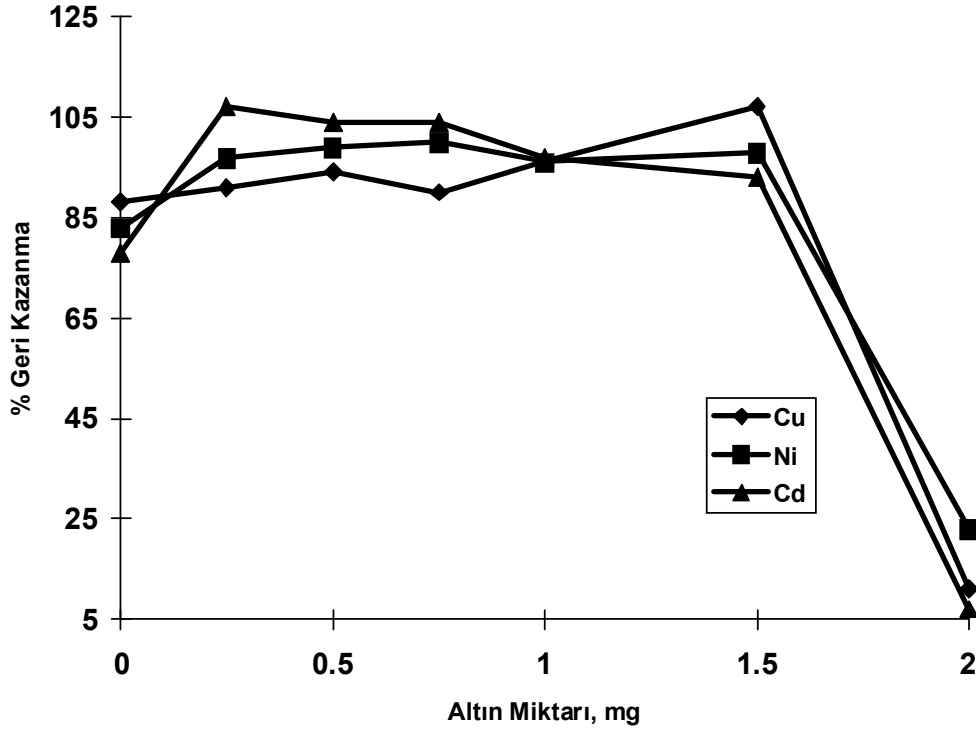


Şekil 4.2. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH Etkisi (N=3)

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, Cu, Ni ve Cd için pH 2-10 arasında kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Bazı bölgede, bu metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesi daha muhtemel olabileceğinden, asidik bölgede çalışmak tercih edilmiştir. Bu üç metal iyonu için de optimum çalışma pH'ı, pH 5 olarak belirlenmiştir.

4.2.8.3. Taşıyıcı Element Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde, incelenen eser elementlerin geri kazanma değerlerine taşıyıcı element miktarının etkisi incelendi. Bunun için, pH'ı 5 e ayarlanan model çözeltilere, Au(III) miktarı 0-2 mg arasında değiştirilerek birlikte çöktürme işlemi uygulandı. Elde edilen geri kazanma değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

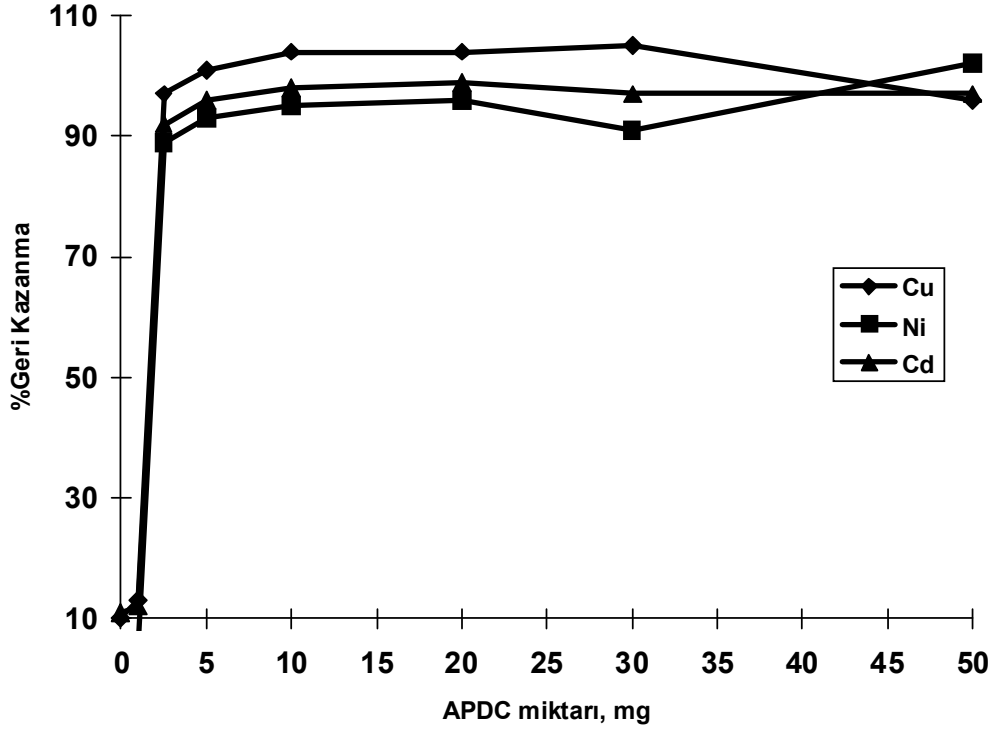


Şekil 4.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Altın Miktarının Etkisi (N=3)

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, Au(III) miktarı, Cu için 0.5-1.5 mg, Ni ve Cd için 0.25-1.5 mg kullanıldığında, geri kazanmanın kantitatif olduğu görülmüştür. Au(III) kullanılmadan, çalışılan analitlerin geri kazanma değerleri $< \% 90$ olarak elde edildi. Artan Au(III) miktarıyla, oluşan Au-PDC miktarındaki artışla, 1.5 mg Au (III) miktarına kadar, geri kazanma verimlerinde artış gözlenmiştir. Cu, Ni ve Cd elementlerinin zenginleştirilmesi için, optimum Au(III) miktarı, 0.5 mg olarak belirlenmiştir.

4.2.8.4. Amonyum Pirolidinditiyokarbamat (APDC) Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde, APDC'nin iki görevi vardır. Birincisi Au(III) ile katı fazı oluşturmak, diğeri ise sulu çözeltide eser metal iyonları ile şelat oluşturmaktır. Bu amaçla, çöktürücü reaktif olan APDC'nin, Cu, Ni ve Cd eser elementlerinin geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. 0.5 mg Au(III) içeren model çözeltilerin pH'ı 5 e ayarlandı. 0-50 mg aralığında APDC eklenerek birlikte çöktürme işlemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Analitlerin Tayinine APDC Miktarının Etkisi (N=3)

Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, APDC kullanılmadan Cu, Ni ve Cd eser elementleri için geri kazanma değerleri $< \% 10$ olarak elde edildi. APDC miktarının artmasıyla, çalışılan eser elementlerin geri kazanma değerlerinde artış görülmüştür. APDC miktarı, Cu ve Cd için 2.5-50 mg ve Ni için 5-50 mg aralığında kullanıldığında, kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Çalışılan bu üç elementin aynı anda zenginleştirilmeleri için optimum APDC miktarı 5 mg olarak seçilmiştir.

4.2.8.5. Yabancı İyon Etkileri

Geliştirilen yöntemin optimum koşullarda doğal sulara uygulanması amaçlanmıştır. Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katyonlarının, bazı anyonların (Cl^- ve SO_4^{2-}), geliştirilen birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen Cu, Ni ve Cd eser elementlerinin geri kazanma değerine etkisi incelendi. Na^+ , NaCl ; K^+ , KCl ; Ca^{2+} , CaCl_2 ; Mg^{2+} ,

MgCl₂.6H₂O; SO₄²⁻, Na₂SO₄ tuzu olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Yabancı İyon Etkileri (N=3)

Yabancı İyon	Tolere edilebilir Derişim, mg L ⁻¹	% Geri Kazanma		
		Cu	Ni	Cd
Na ⁺	20 000	95	97	95
K ⁺	20 000	105	98	101
Ca ²⁺	10 000	105	95	95
Mg ²⁺	10 000	95	105	95
SO ₄ ²⁻	5 000	100	95	95
Cl ⁻	20 000	103	102	95

Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi, maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları, Cu, Ni ve Cd'un birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilmesinde bozucu etki göstermemiştir. Böylece, maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları ile genel olarak doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin bu iyonların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabileceği anlaşılabilir.

4.2.8.6. Zenginleştirme Yönteminin İstatiksel Değerlendirilmesi

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak (pH, taşıyıcı element ve çöktürücü reaktif miktarı), altın-pirolidinditiyokarbamat birlikte çöktürme yöntemiyle sulu ortamdan Cu, Ni ve Cd'un 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 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. İncelenen Analitlerin Ortalama Geri Kazanma Değerleri ve Ortalama Değerlerin Kesinliği

Analitler	Ortalama % Geri Kazanma	N	s	BSS (s/x)
Cu	101,2	10	2,25	0.022
Ni	99,0	8	1,20	0.012
Cd	97,6	11	1,21	0.012

İncelenen elementlerin optimum şartlarda geri kazanma değerleri %97,6-101,2 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri %1,2-2,2 aralığında değişmektedir.

Altın-pirolidinditiyokarbamat birlikte çöktürme yöntemiyle Cu, Ni ve Cd'un zenginleştirilmesine ait geliştirilen yöntemde, optimum şartlar için pH tampon çözelti ile 5'e ayarlanmış, taşıyıcı element miktarı 0.5 mg, çöktürücü reaktif miktarı 5 mg olarak bulunmuştur. Optimum şartlar belirlendikten sonra, Cu, Ni ve Cd eser elementleri için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları çizildi. Bu amaçla, kalibrasyon standartlarının doğrudan ölçülmesiyle, 0-5 mg/L Cu ve Ni, 0-2.0 mg/L Cd derişim aralığında ve birlikte çöktürme yöntemi uygulanarak, 0 - 0.2 mg/L Cu ve Ni, 0 - 0.08 mg/L Cd derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eşitliği Tablo 4.5'de verilmiştir.

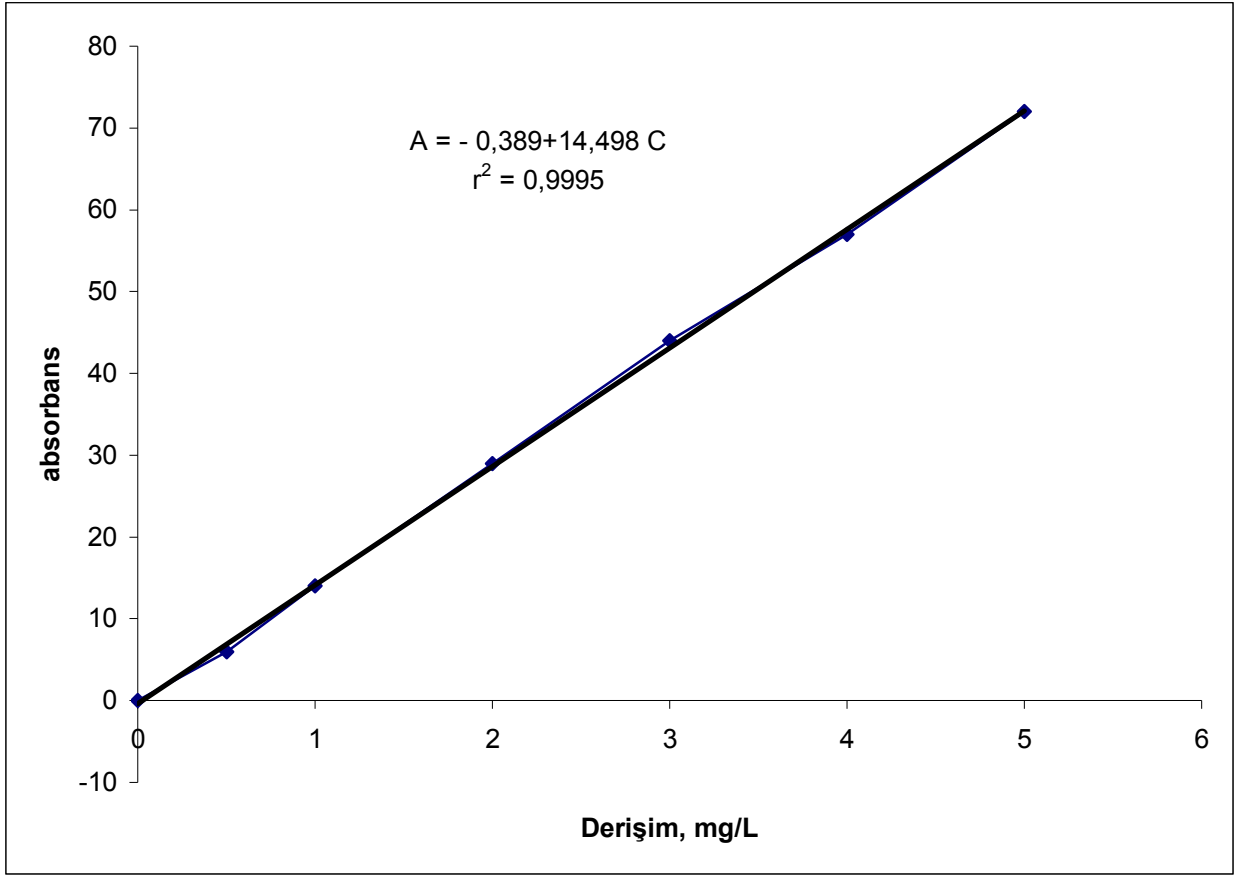
Burada,

A= Absorbans; C= Derişim, mg/L şeklindedir.

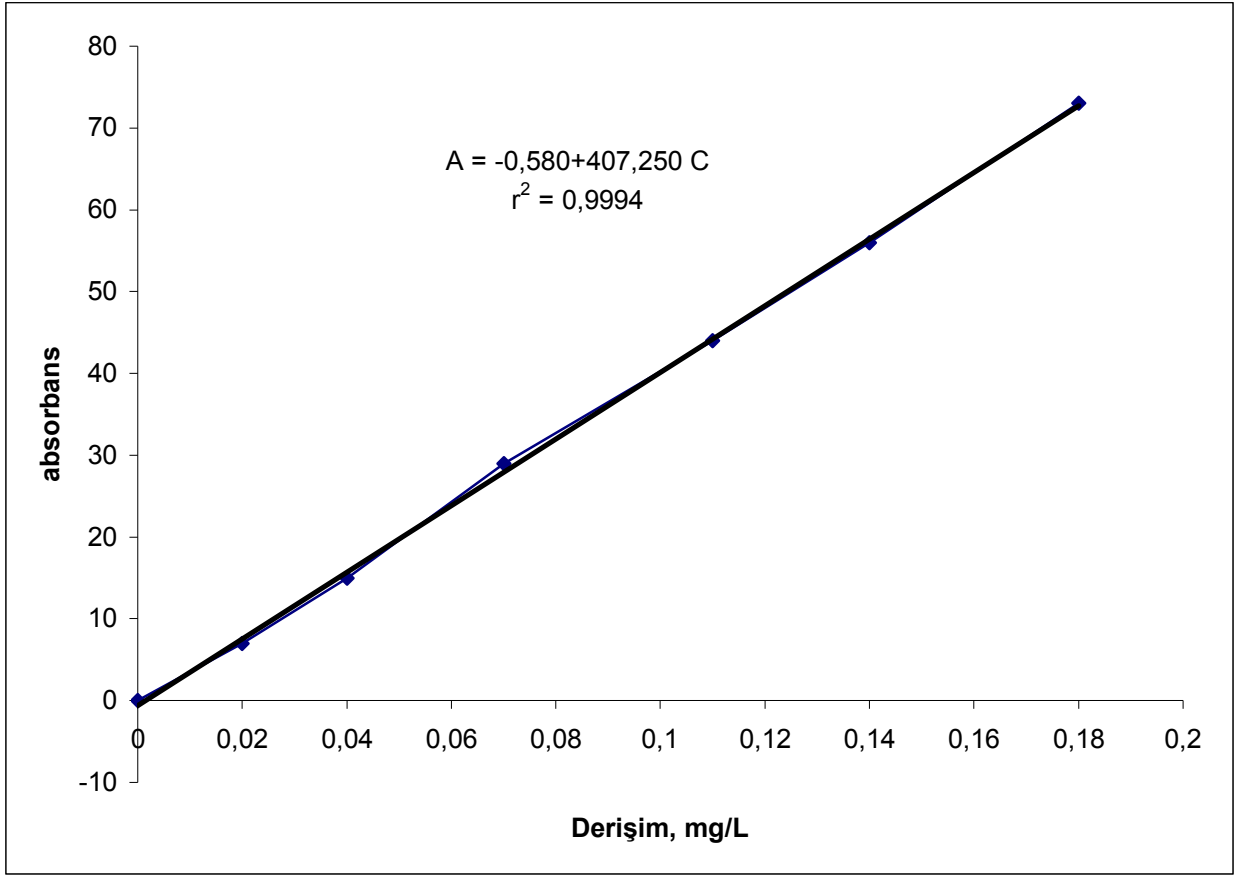
Tablo 4.5. İncelenen Eser Elementler için Kalibrasyon Eşitlikleri

	Cu	Ni	Cd
Önderiştirmesiz	$A=-0.389+14.498 C$	$A=-0.198+8.218 C$	$A=-0,014 +20,209 C$
Korelasyon Katsayısı (r^2)	0.9995	0.9997	0.9994
Önderiştirmeli	$A=-0.580+407.250 C$	$A=-0.005+223.280 C$	$A=-0,303+611,920 C$
Korelasyon Katsayısı (r^2)	0.9994	0.9995	0.9986

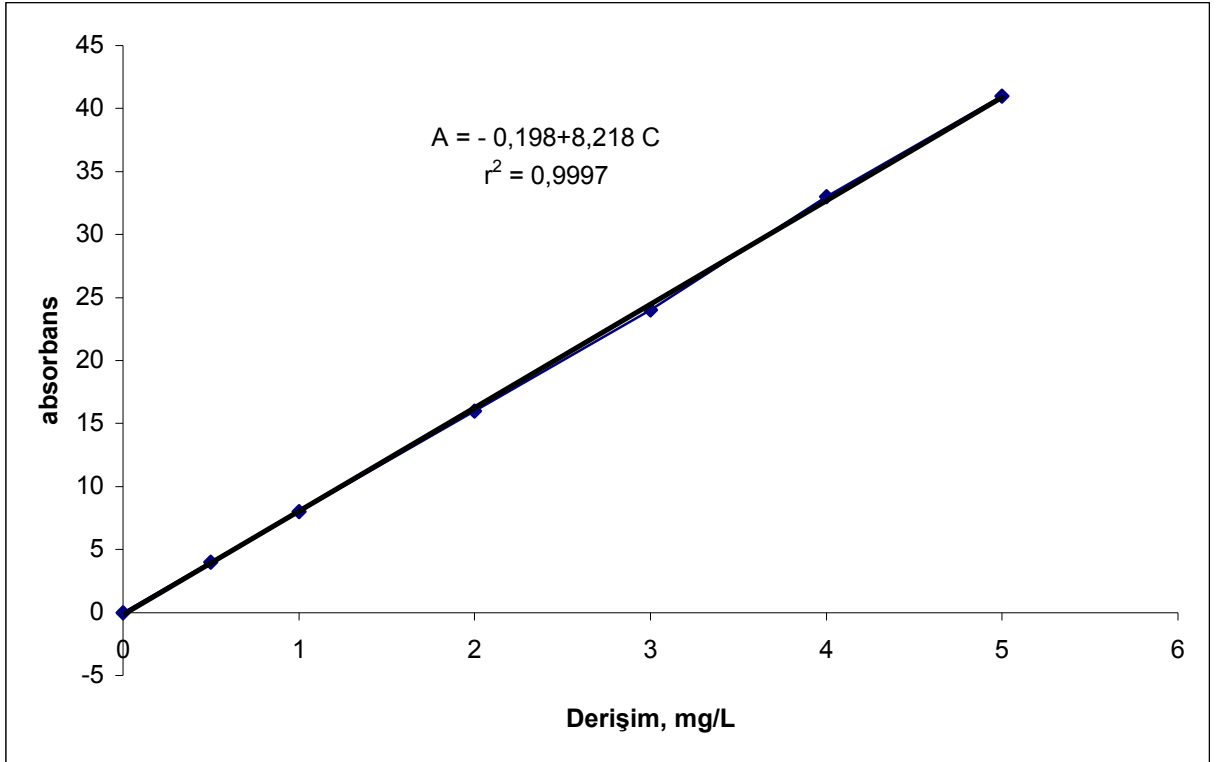
Tablo 4.5’da elde edilen veriler ışığında, Cu, Ni ve Cd elementleri için önderiştirmeli ve önderiştirmesiz çizilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.



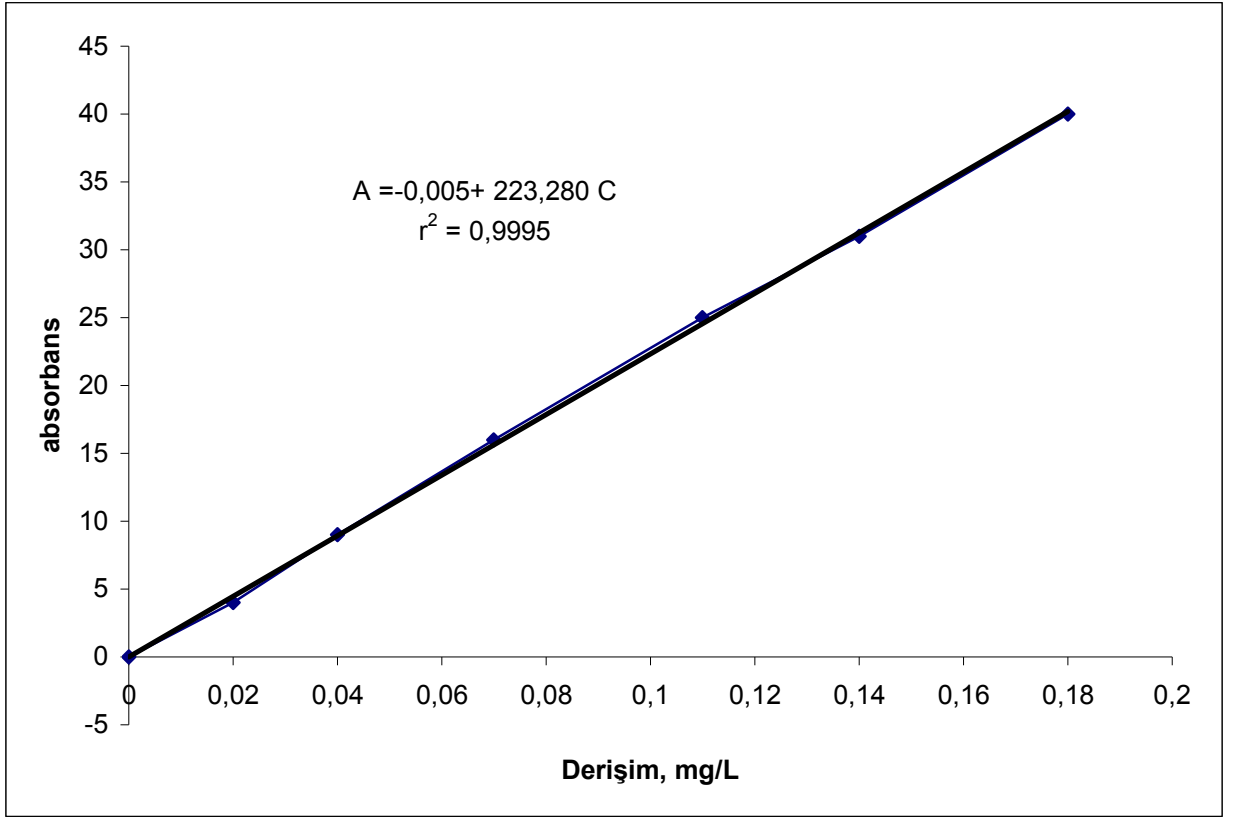
Şekil 4.5. Bakırın 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



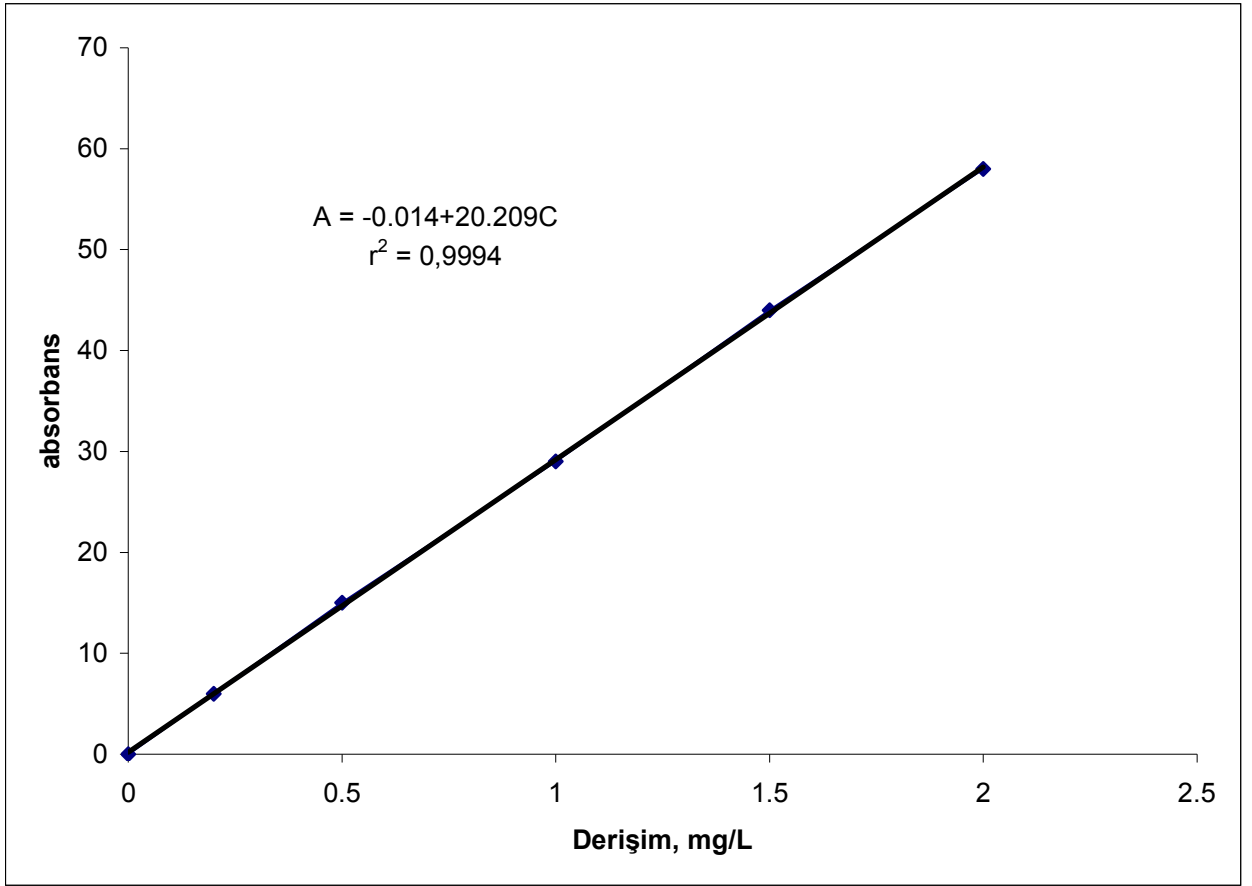
Şekil 4.6. Birlikte çöktürme yöntemi ile bakırın 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



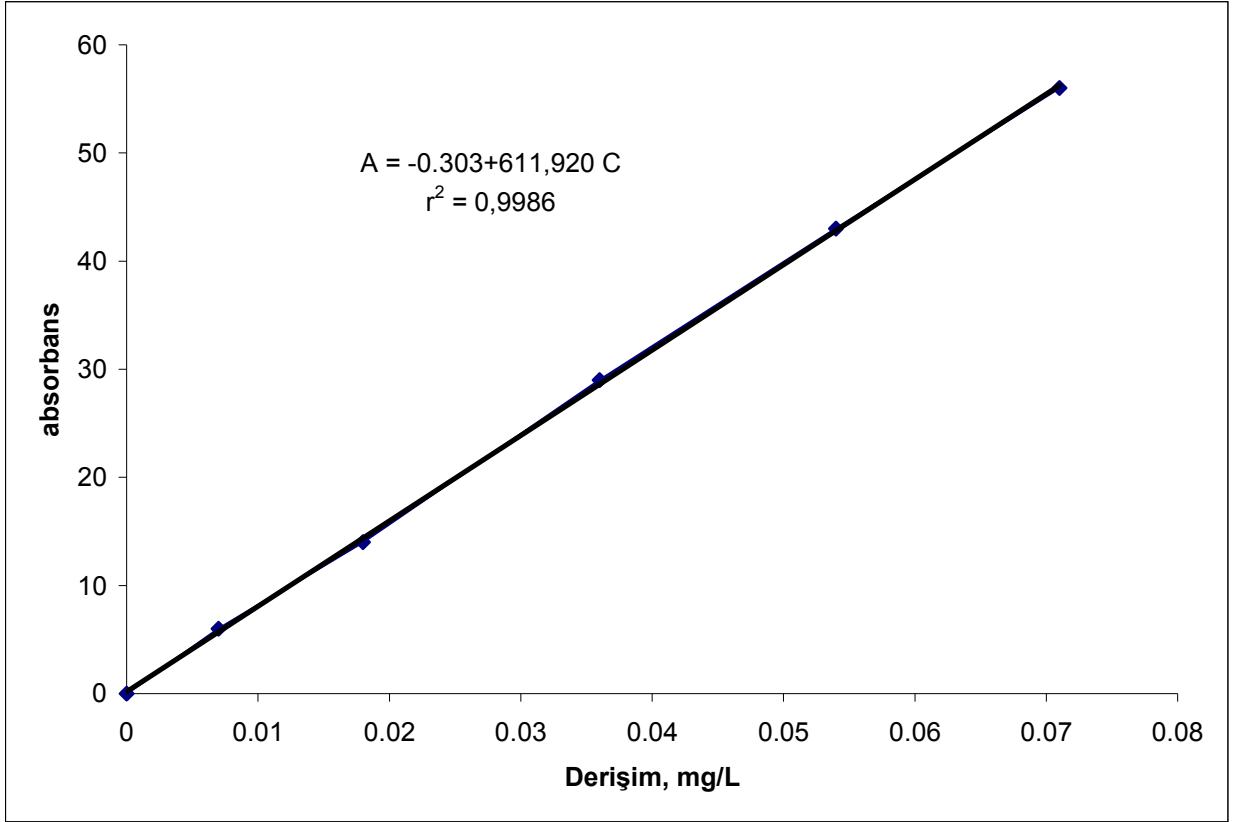
Şekil 4.7. Nikelin 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.8. Birlikte çöktürme yöntemi ile nikelin 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.9. Kadmiyumun 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.10. Birlikte çöktürme yöntemi ile Kadmiyumun 0,5 M HNO₃'lü ortamda kalibrasyon doğrusu

Buradan deneysel zenginleştirme faktörü E_F zenginleştirme uygulanarak bulunan kalibrasyon doğrusunun eğiminin, zenginleştirme uygulanmadan oluşturulan doğrunun eğimine oranıdır.

Yaptığımız deneysel çalışmada, deneysel zenginleştirme faktörü;

$$\text{Cu için } E_F = 407,250 / 14,498 = 28,09$$

$$\text{Ni için } E_F = 223,280 / 8,218 = 27,17$$

$$\text{Cd için } E_F = 611,920 / 20,209 = 30,28 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Teorik zenginleştirme faktörü ise, örnek hacminin, zenginleştirme sonrası elde edilen özetli hacmine oranından bulunur. Burada örnek hacmi 14 mL, son çözelti hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 28'dir.

Yöntemin gözlenebilme sınırını tayin etmek için, 14 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son ölçümlerin hacmi 0.5 mL'dir. Yöntemin gözlenebilme sınırı tayininde 20 tane kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 3 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilme sınırı Cu için 1,07mg/L, Ni için 1,07mg/L ve Cd için 0,03mg/L olarak bulunmuştur.

4.2.8.7. Yöntemin Doğruluğu

Elde edilen bulgulara göre, geliştirilen zenginleştirme yöntemi içme suyu örneğinde, incelenen analitlerin kantitatif geri kazanma ile tayin edilebileceği görülmektedir. Yöntemin doğruluğunu test etmek için, analit ekleme yöntemi uygulandı (Tablo 4.6). Bu amaçla alınan 14 mL içme suyu örneğine 1, 2, 4 µg Cu, 1, 2, 4 µg Ni ve 0,5, 1, 2 µg Cd eklendi. Sonra 0,5 mg Au ve 5 mg APDC eklenerek 10 dakika beklendikten sonra, 3000 rpm' de 20 dakika santrifüjlendi. Çökelek üzerindeki çözelti dekantasyon yoluyla ayrıldı. Eser element yüklü çökelek 1 mL derişik HNO₃ ile çözülerek eser elementlerin çözeltiye geçmesi sağlandı. Çözelti, ısıtıcı tabla üzerinde buharlaştırılarak son çözelti hacmi saf suyla 1 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltilerdeki analitler doğrudan alevli AAS ile tayin edildi.

Tablo 4.6. İçme Suyunda Cu, Ni ve Cd' un Geri

Kazanılması (Örnek hacmi: 14 mL)			
Analit	İçme Suyu		
	Eklenen, μg	Bulunan, μg	% Geri Kazanma
Cu	0	Gözlenemedi	-
	1	0,98±0,05	98
	2	1,96±0,04	98
	4	3,87±0,14	97
Ni	0	Gözlenemedi	-
	1	0,95±0,09	95
	2	2,09±0,04	104
	4	3,91±0,09	98
Cd	0	Gözlenemedi	-
	0,5	0,48±0,02	96
	1	1,01±0,18	101
	2	1,89±0,02	95

4.2.9. Gerçek Örnek Analizleri

4.2.9.1. İçme Suyu Analizi

Optimize edilen altın-pirolidinditiyokarbamat birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme yöntemi önce içme suyu analizine uygulandı. 14 mL'lik içme suyu örneğine Bölüm 4.2.7'de açıklanan zenginleştirme yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0.5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki analitler, alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları, Tablo 4.7'de verilmiştir.

4.2.9.2. Atık Su Analizi

Denizli Belediyesi'nden alınan atık su örneği, önce 0.45 μm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Ardından 10 mL atık su örneği alınarak Bölüm 4.2.7' de açıklanan zenginleştirme yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0.5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki analitler, alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları, Tablo 4.7'de verilmiştir.

4.2.9.3. Kekik Suyu Analizi

Aktardan satın alınan kekik suyu, önce 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Ardından 14 mL kekik suyu örneği alınarak Bölüm 4.2.7' de açıklanan zenginleştirme yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 1 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki analitler, alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları, Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Çeşitli Su Örneklerinde Metal İyonlarının Derişimleri (N=5)

Örnek	Metal Derişimleri, µg/L		
	Cu	Ni	Cd
Atık Su	6.91 ± 0.90	5.22 ± 1.20	9,64 ± 0.70
İçme Suyu	<Tayin Sınırı	<Tayin Sınırı	<Tayin Sınırı
Kekik Suyu	5.32 ± 1.21	5.30 ± 0.74	6,60 ± 0,11

*P=0.95; $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$

4.2.9.4. Referans Standard Madde (BCR 715) Analizi

Altın-pirolidinditiyokarbamat ile birlikte çöktürmeyle referans standard maddedeki bazı eser element analizi yapıldı. Bölüm 4.2.9.3'te anlatıldığı şekilde referans standard madde örneği alındı. Bu çözeltiye, Bölüm 4.2.7'de açıklanan zenginleştirme yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0.5 mL'ye tamamlandı. Analitler, alevli AAS ile tayin edildi (Tablo 4.8).

Tablo 4.8. Referans Standart Madde Metal İyon İçerikleri (N= 4)

Analit	Metal Derişimleri, $\mu\text{g/g}$		
	Belgeli Değer	Bulunan Değer*	% Bağıl Hata
Cu	0.9	0.89 ± 0.11	- 1,11
Ni	1.2	1.24 ± 0.14	+ 3,33
Cd	0.04	0.039 ± 0.08	- 2,50

*P=0.95; $x \pm ts/\sqrt{N}$

Tablo 4.8'e göre bulunan değerler, belgeli değerlerle karşılaştırıldığında, Cu ; - %1,11, Ni; + % 3,33, Cd ; - % 2,50 hata ile 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, adsorbent ekstraksiyonu, elektrobiriktirme ve birlikte çöktürme gibi sıkça başvurulan teknikler kullanılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, altın-pirolidinditiyokarbamat birlikte çöktürme yöntemi, buldukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan bakır, nikel ve kadmiyumun zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Bu amaçla, çöktürme işlemi santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanıldı. Yöntemlerin uygulaması çeşitli su örnekleri ve sertifikalı referans standart madde örneklerinde gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

Birlikte çöktürme yönteminde, taşıyıcı element olarak Au(III) ve çöktürücü reaktif olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat kullanıldı. Geliştirilen yöntemde, Cu (II) ve Ni (II) den 20 µg, Cd (II)'den 10 µg içeren 14 mL içeren model çözeltiler ile çalışılmış ve bu elementler başarıyla zenginleştirilmiştir. Çalışmada optimizasyon için yapılan deneylerde örnek pH'sı, taşıyıcı element miktarı, çöktürücü reaktif miktarı, ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

Öncelikle geliştirilen altın-pirolidinditiyokarbamat birlikte çöktürme sistemi kullanılarak incelenen eser elementlerin geri kazanılmasına değişik analitik parametrelerin etkisi incelendi. Toplayıcı element olarak altın (III)'ün kullanılacak olması, tayin basamağındaki çözeltide altının oldukça yüksek derişimde olması demektir. Bu sebeple, AAS ile elementlerin doğrudan tayinine altın miktarının etkisi incelendi (Tablo 4.2). Bunun için 0,1-5 mg Au (III) miktarı aralığında altın miktarı incelenmiştir. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi incelenen elementlerin absorbans sinyalleri artan Au(III) miktarından etkilenmiştir. Cu, Ni ve Cd için 1 mg Au(III) miktarından sonra sinyal kaybı görülmüştür.

Şekil 4.2’de incelenen eser elementlerin geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi görülmektedir. Çözeltilerin pH’ları, pH 2-10 aralığında incelenmiş ve pH ayarlanması için farklı tampon çözeltiler kullanılmıştır. Cu, Ni ve Cd için pH 2-10 aralığında kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Çözeltiler için optimum çalışma pH’ı, pH 5 olarak seçilmiştir.

Toplayıcı element olan altın (III) miktarının etkisi Şekil 4.3’ te görülmektedir. pH 5 ‘te, 0-2 mg altın (III) kullanılarak zenginleştirme işlemi uygulandı. Au(III) miktarı, Cu için 0.5-1.5 mg, Ni ve Cd için 0.25-1.5 mg kullanıldığında, geri kazanmanın kantitatif olduğu görülmüştür. Au(III) kullanılmadan, çalışılan analitlerin geri kazanma değerleri < % 90 olarak elde edildi. Cu, Ni ve Cd elementlerinin zenginleştirilmesi için, optimum Au(III) miktarı, 0.5 mg olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.4’te, çöktürücü reaktif olarak kullanılan amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) miktarının etkisi görülmektedir. 0-50 mg aralığında APDC miktarı çalışıldı. APDC kullanılmadan Cu, Ni ve Cd eser elementleri için geri kazanma değerleri < % 10 olarak elde edildi. APDC miktarı, Cu ve Cd için 2.5-50 mg ve Ni için 5-50 mg aralığında kullanıldığında, kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Çalışılan bu üç elementin aynı anda zenginleştirilmeleri için optimum APDC miktarı 5 mg olarak seçilmiştir.

Su örnekleri üzerinde uygulanması planlanan yöntemde, su örneklerinde temel bileşen olarak bulunan ana bileşen iyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ve SO_4^{2-}) Cu, Ni ve Cd iyonlarının geri kazanma verimi üzerine etkileri Tablo 4.3’te verilmiştir. Tablo 4.3’ten görüldüğü gibi, maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları, Cu, Ni ve Cd’un birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilmesinde bozucu etki göstermemiştir.

Buraya kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen bulguların ışığında yöntem istatistiksel olarak incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.4’te verilmiştir. Tablo 4.4’e göre, incelenen analitlerden kantitatif olarak geri kazanılan Cu, Ni ve Cd için ortalama geri kazanma değerleri % 97.6-101.2 aralığında değişirken, bağıl standard sapma değerleri % 1.2-2.2 aralığında değişmektedir. Gözlenebilir sınırları Cu, Ni ve Cd için sırasıyla 1.07 $\mu\text{g/L}$, 1.07 $\mu\text{g/L}$ ve 0.03 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Optimum şartlar belirlendikten sonra, Cu, Ni ve Cd eser elementleri için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları çizildi. Bu amaçla, kalibrasyon standartlarının doğrudan ölçülmesiyle, 0-6 mg/L Cu ve Ni, 0-2.0 mg/L Cd derişim aralığında ve birlikte çöktürme yöntemi uygulanarak, 0 - 0.2 mg/L Cu ve Ni, 0 - 0.08 mg/L Cd derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eşitliği Tablo 4.5'da verilmiştir.

Tablo 4.5'da elde edilen veriler ışığında, Cu, Ni ve Cd elementleri için önderiştirmeli ve önderiştirmesiz çizilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da çizilmiştir. Bu kalibrasyon doğruları kullanılarak, deneysel zenginleştirme faktörü hesaplanmıştır (zenginleştirme uygulanarak bulunan kalibrasyon doğrusunun eğiminin, zenginleştirme uygulanmadan oluşturulan doğrunun eğimine oranı). Buna göre, deneysel zenginleştirme faktörü Cu için 28.09, Ni için 27.17 ve Cd için 27.23 olarak bulunmuştur. Teorik zenginleştirme faktörü, örnek hacminin, zenginleştirme sonrası elde edilen özetti hacmine oranından bulunmuştur. Burada örnek hacmi 14 mL, son çözelti hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 28'dir.

Ayrıca yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için analit ekleme yapıldı. Bu örneklerle yapılan çalışmalarda Tablo 4.6'da görüldüğü gibi geri kazanma değerleri gerçek örneklerde de kantitatifir.

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen altın-pirolidinditiyokarbamat yöntemiyle içme suyu, atık su, kekik suyu örneklerinde analitlerin tayinine uygulandı. Geliştirilen altın-PDC birlikte çöktürme sistemi ile içme suyunda bulunan Cu, Ni ve Cd derişimleri tayin sınırının altında bulundu. Atık su örneğinde Cu, Ni ve Cd derişimleri sırasıyla $6.91 \pm 0.90 \mu\text{g/L}$, $5.22 \pm 1.20 \mu\text{g/L}$ ve $9,64 \pm 0,70 \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Kekik suyunda ise, Cu derişimi $5.32 \pm 1.21 \mu\text{g/L}$, Ni derişimi $5.30 \pm 0.74 \mu\text{g/L}$ ve Cd derişimi ise $6,60 \pm 0,11$ olarak bulunmuştur (Tablo 4.7).

Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin doğruluğu referans standard madde (BCR715) ile kontrol edildi (Tablo 4.8). Bulunan değerler belgeli değerlerle karşılaştırıldığında, Cu ; - %1,11, Ni; + % 3,33, Cd ; - % 2,50 hata ile bulunmuştur.

Sonuç olarak, geliştirilen yöntem çeşitli su rnekleindeki Cu, Ni ve Cd'un zenginleştirilmesine ve tayinine uygulanabilir. Ayrıca, sulu çözeltiye alınabilen katı rnekledeki eser elementlerin analizinde de geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi denenebilir.

KAYNAKLAR

- Alkemade, C. T. J. and Milatz, J. M. V. (1955). Double Beam Method of Spectral Selection with Flames, *AppL. Sci. Res.* B4, 288-289s.
- Büke, B. (2006). Akışa Enjeksiyonlu (On-Line) Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Divrikli, U., Elçi, L., Soylak, M. and Kartal, A. A. (2007). Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 459–464.
- Divrikli, Ü., Eser Element Ders Notları , Pamukkale Üniversitesi , Denizli , 2009 .
- Döner, G. ve Ege, A. (2005). Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Analytica Chimica Acta*, 547, 14–17.
- Elçi ve Divrikli (2002). Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide, *Analytica Chimica Acta*, 452, 231-235.
- Elçi , L., Eser Element Ders Notları , Pamukkale Üniversitesi , Denizli , 2001 .
- Elçi, L., Sahin, O. and Oztas, S. (1997). Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation, *Talanta*, 44, 1017-1023.
- Elçi, L. and Saracoglu, S. (1998). Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, *Talanta*, 46, 1305–1310.
- Fifield, F. W. and Kealey, D. (2000). Principles and Practice of Analytical Chemistry (Fifth Ed.), Blackwell Science, 385-387s.
- Fujiwara, K., Toda, S. and Fuwa, K. (1981). Selective separation of Cr(VI) from Cr(III) in seawater by cobalt-1-pyrrolidinedicarbodithioate coprecipitation method, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 54, 3209-3210.
- Gündüz, T. (1990). Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 323 s.
- Lajunen, J. L. H. J. (1992). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-30s.

- Lakshatanov, L. Z. and Stipp, L. S. (2003). Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 4, pp. 819–827.
- Merritt, W. and Settle, D. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*, International Student Edition, New York.
- Minamisawa, H., Kuroki, H., Arai, N. and Okutani, T. (1999). Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 398, 289–296.
- Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezyński, R. (1982). *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, John Wiley and Sons, New York.
- Mizuike, A. (1983). *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, Berlin.
- Özcan, M. (2001). Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 63 s.
- 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.
- Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J. (1999). *Analitik Kimya Temelleri* (7. Baskı), Bilim Yayıncılık, 2. Cilt, Ankara, 497-870s.
- Soylak, M., Tuzen, M. and Citak, D. (2008). 5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 137-141.
- Soylak, M. and Balgüneş, H. (2008). Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation–preconcentration of some heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 595–600.
- Soylak, M., Elçi, L., Divrikli, U. and Saracoglu, S. (2005). Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples, *Talanta*, 66, 1098–1102.
- Soylak, M., Elçi, L., Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A. and Yildirim, N. (2008). A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with coprecipitation method using a triazole, *Talanta*, 76, 469–474.

- Soylak, M., Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, Ozdes, D. and Bekircan, O. (2009). Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative, *Analytica Chimica Acta*, 632, 35–41.
- Soylak, M., Elçi, L. and Tokaloğlu, S. (2003). Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry, *Talanta* 59, 287_ 293.
- Soylak, M., Tuzen, M. and Kaya, B. (2007). Copper(II)-8-hydroxquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 832–837.
- Sun, Y. C., Yang, J. Y. and Tzeng, S. R. (1999). Rapid determination of molybdate in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis, *Analyst*, 124, 421–424.
- Tokaloğlu, S., Oymak, T., Yılmaz, V., Kartal, S. and Aydın, D. (2009). Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method, *Food Chemistry*, 113, 1314–1317.
- Tuzen, M. and Soyvak, M. (2008). Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials* 162, 724–729.
- Tuzen, M., Soyvak, M., Mendil, D. and Uluozlu, O. D. (2010). Coprecipitation of trace elements with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 1032–1037.
- Uzun, A. (1999). Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su Örneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Walsh, A., Shelton, J. P. And Russel, B. J. (1957). An Atomic-Absorption Spectrometer and Its Application to The Analysis of Solutions, *Spectrochimica Acta*, Vol. 8, Issue 6, 317.
- Wang, J., Liu, Y., Zhang, M., Qiao, Y. and Xia, T. (2008). Comparison of the Sol-gel Method with the Coprecipitation Technique for Preparation of Hexagonal Barium Ferrite, *Chem. Res. Chinese Universities*, 24(5), 525-528.
- Welz, B. (1985). *Atomic Absorption Spectrometry*, Second Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 19-349.

Wilhard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A. and Settle F. A. (1988). Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth, California, 250-254s.

WEB_1. (2010). Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold> (27.05.2010).

WEB_2. (2010). Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper> (02.06.2010).

WEB_3. (2010). Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> (02.06.2010).

WEB_4. (2010). Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium> (05.06.2010).

Yağan, M., Efendioglu, A and Batı, B. (2007). Bi(III)4-methylpiperidinedithiocarbamate coprecipitation procedure for separation–pre-concentration of trace metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 160–165.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Şefika Gülmez

Doğum Yeri ve Tarihi: Kızılhisar 11.04.1984

Adres: Hüdai Oral Cad. Kaynarca Girişi No:8 Denizli

Lisans Üniversite: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi