

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI ESER METAL İYONLARININ 4-(2-İRİDİLAZO)-REZORSİNOL
ŞELATLARI OLARAK AMBERLITE XAD-7 KOLONUYLA
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ramazan SERT**

Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Latif ELÇİ

EYLÜL 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081429006 nolu öğrencisi Ramazan SERT tarafından hazırlanan “BAZI ESER METAL İYONLARININ 4-(2-PİRİDİLAZO)-REZORSİNOL ŞELATLARI OLARAK AMBERLITE XAD-7 KOLONUYLA ÖNDERİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Latif ELÇİ
(Jüri Başkanı) (Pamukkale Üniversitesi)




Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ
(Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Yusuf YILMAZ
(Pamukkale Üniversitesi)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
07.09/2011... tarih ve ...25/15..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Ramazan SERT

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, çeşitli örneklerdeki bakır, nikel ve çinkonun Amberlite XAD-7 kolonuyla katı faz ekstraksiyonundan sonra alevli AAS ile tayinleri için basit, hızlı, duyarlı ve pahalı olmayan bir yöntem geliştirildi. Bu amaçla, Amberlite XAD-7 dolgulu kolonda 4-(2-pyridylazo)resorcinol şelatları şeklinde tutunan analitler, aseton ile elüe edildi. Zenginleştirmeyi etkileyen analitik değişkenler optimize edildi. Bozucu etki gösteren matriks bileşenlerinin etkileri çalışıldı. Daha sonra yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği, sertifikalı referans madde olan BCR-715 atıksu analiziyle ve su örneklerine standart ekleme yapılarak belirlendi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bilimsel yönden her türlü desteği vererek beni yetiştiren ve büyük desteğini gördüğüm, yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen ve ayrıca öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Latif ELÇi'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Sayın Doç. Dr. Ümit DiVRiKLi'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında desteğini gördüğüm ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Aslıhan KARTAL, Arş. Gör. Ayşen HÖL ve Uzman Abdullah AKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından bu tez 2009FBE014 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne bu desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili annem, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2011

Ramazan SERT
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	X
SUMMARY.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	8
2.1 Eser Elementlerin Önemi	8
2.1.1 Biyokimya ve tıp	9
2.1.2 Çevre bilimi.....	10
2.1.3 Endüstri ve teknoloji.....	10
2.1.4 Diğer alanlar.....	10
2.2 Önderiştirme ve Bazı Ölçütler.....	10
2.3 Önderiştirme Yöntemleri.....	12
2.3.1 Sıvı-sıvı özütleme yöntemi.....	13
2.3.2 Birlikte çöktürme yöntemi.....	13
2.3.3 Uçuculaştırma yöntemi	14
2.3.4 Elektrolitik biriktirme yöntemi.....	14
2.3.5 Flotasyon yöntemi.....	14
2.3.6 İyon değiştirme yöntemi	14
2.3.7 Katı faz özütleme yöntemi.....	15
2.4 Katı Faz Ekstraksiyonu ve Katı Faz Materyalleri.....	16
2.5 Amberlite XAD Reçineleri.....	19
3.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	27
3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	27
3.1.1 Işın kaynakları.....	28
3.1.2 Atomlaştırıcılar.....	29
3.1.3 Monokromatör.....	31
3.1.4 Dedektör.....	32
3.1.5 Kayıt sistemi	32
3.2 AAS’de Girişimler.....	32
4. DENEL BÖLÜM.....	34
4.1 Ölçüm Sistemi.....	34
4.1.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	34
4.1.2 Diğer aletler.....	34
4.1.3 Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması.....	34
4.2 Metot.....	36
4.2.1 Zenginleştirme kolonu.....	36
4.2.2 Amberlite XAD-7 yüklü kolon ile önderiştirme.....	37
4.3 Su Analizleri	37
4.4 Deneyler ve Sonuçlar.....	38
4.4.1 pH etkisi.....	38
4.4.2 Ligant hacminin etkisi.....	39
4.4.3 Örnek hacminin etkisi.....	40

4.4.4 Elüent türünün etkisi	41
4.4.5 Elüent hacminin etkisi	42
4.4.6 Elüent akış hızının etkisi.....	42
4.4.7 Matriks bileşenlerinin etkisi	42
4.5 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi.....	43
4.6 Analitik Uygulama.....	47
4.7 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	49
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
6. KAYNAKLAR.....	55

KISALTMALAR

SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyon
PAR	:	4-(2-Piridilazo)-Rezorsinol
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre
PTFE	:	Politetrafloroetilen
AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometre
UV	:	Ultraviyole
OKL	:	Oyuk Katot Lambası
EDL	:	Elektrotsuz Boşalım Lamba
LLE	:	Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
IC	:	İyon Değişimi
CPE	:	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon
BSS	:	Bağıl Standart Sapma
LOD, GS	:	Gözlenebilme Sınırı
LOQ, TS	:	Tayin Sınırı

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : Bazı amberlite reçineleri ve özellikleri	1
5.1 : Alev türleri ve sıcaklıkları.....	30
4.1 : Geri kazanma verimine ligant hacminin etkisi.....	40
4.2 : Analitlerin geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi.....	40
4.3 : Farklı elüentlerin etkisi	41
4.4 : Elüent (aseton) hacminin etkisi.....	42
4.5 : Matriks iyon etkisi	43
4.6 : Zn, Cu ve Ni için GS ve TS değerleri.....	44
4.7 : Zn, Cu ve Ni için geri kazanma verimleri ve BSS değerleri.....	45
4.8 : Zn, Cu ve Ni için zenginleştirme faktörleri.....	46
4.9 : SRM olarak BCR-715 atık su analizi.....	46
4.10 : Su örneklerindeki standart ekleme sonuçları.....	48
4.11 : Geliştirilen SPE ile birlikte çöktürme yöntemi analiz sonuçları.....	49
4.12 : Geliştirilen yöntem ve literatür karşılaştırılması.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

3.1 : Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları.....	27
3.2 : Oyuk katot lambası.....	28
3.3 : Oyuk katot lambasının emisyon süreci.....	28
3.4 : Elektrotsuz boşalım lambası.....	29
3.5 : Bir laminar akışlı yakıcı.....	30
4.1 : PAR'ın kimyasal formülü	35
4.2 : PAR'ın çinko ile yaptığı üç boyutlu kompleksin yapısı.....	35
4.3 : Amberlite XAD-7 reçinesinin genel yapısı.....	36
4.4 : Mini adsorpsiyon kolonu.....	36
4.5 : pH'nın etkisi	39

ÖZET

BAZI ESER METAL İYONLARININ 4-(2-PİRİDİLAZO)-REZORSİNOL ŞELATLARI OLARAK AMBERLITE XAD-7 KOLONUYLA ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada, çeşitli örneklerdeki bakır, nikel ve çinkonun Amberlite XAD-7 kolonunda 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol ile katı faz ekstraksiyonunu ve onların alevli AAS'de tayinleri için basit, hızlı, duyarlı ve pahalı olmayan bir yöntem geliştirildi.

Çalışmada, Amberlite XAD-7 reçinesinde 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol şelatları şeklinde tutunan analitler, aseton ile elüe edildi. Zenginleştirmeyi etkileyen analitik parametreler optimize edildi. Bozucu etki gösteren matriks bileşenlerinin etkileri çalışıldı. Uygun katı faz ekstraksiyon şartları altında gözlenebilme sınırları Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırayla 2.71, 5.79, 1.27 μgL^{-1} olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği, sertifikalı referans madde olan BCR-715 atıksu analizi ve su örneklerine standart ekleme yapılarak belirlendi. Bağlı hata %5'ten azdı. Stardart ekleme geri kazanımları analitler için %95-99 aralığındaydı.

Anahtar Kelimeler: 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol, XAD-7 Reçineli Kolon, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Zenginleştirme

SUMMARY

DETERMINATION OF SOME METALS AFTER PRECONCENTRATION OF THEIR 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL COMPLEX ON AN AMBERLITE XAD-7 COLUMN

In this study, solid phase chelate extraction of Zn(II), Cu(II) and Ni(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol on an amberlite XAD-7 column from various samples and their flame atomic absorption spectrometric determinations for a simple, rapid, sensitive and inexpensive method has been developed.

In this study, analytes which adsorbed as 4-(2-pyridylazo)resorcinol chelates on Amberlite XAD-7 resin were eluted with acetone. The interference of co-existent ions was studied. Under the optimal SPE conditions, the detection limits of Zn(II), Cu(II) and Ni(II) were 2.71, 5.79 and 1.27 μgL^{-1} , respectively. The applicability and the accuracy of the proposed method were estimated by the analysis of certified reference material BCR 715 wastewater-SRM and spiked water samples. The relative error was less than 5%. The spiked recoveries were in the range of 95-99 % for the analytes studied.

Keywords: 4-(2-Pyridylazo)resorcinol, XAD-7 Resin Column, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Preconcentration

1. GİRİŞ

Bakır, çinko ve nikel gibi ağır metaller günlük yaşamımızda önemli rol oynamaktadır. Bakır; kırmızı renkli bir metal olup, ısıyı ve elektriği en iyi ileten bir metal oluşu sebebiyle elektrik, telefon, telgraf, kablo, elektrik motorları, dinamolar, motor sargılar, şalterler, elektronik ürünler, ev yapım ürünleri, yapı malzemeleri, kimyasal ve ilaç makinası, boru, çeşitli alaşımlar, koruyucu kaplama, gemi yapımında da iç düzene ait tesislerde, metal paraların yapımında vb. alanlarda kullanılır. Ayrıca atmosfer aşındırmasına karşı yeterli dayanıklılığı sebebiyle kanalizasyonlarda, binalarda, çatılara konulan levhalarda ve bazı yapıların dış süslemelerinde de kullanılmaktadır. Diğer yandan bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. [1]. Örneğin % 1-20 CuSO_4 içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır eser miktarda insan için gereklidir ve bazı önemli enzimlerde kofaktördür. Bir insan vücudundaki bakır normal olarak 1.4-2.1 mg/kg'dır. Vücutta dağılmış olan bakır en fazla kaslarda, ciğerde ve kemikte bulunur. Bakır kan vasıtasıyla "seruplasmin" olarak bilinen kan proteinine taşınır. Bakır, doğrudan demir (Fe) metabolizmasında ilgilenilmektedir çünkü "caeruloplasmin" yoluyla tüm dokulara kan nakli yapılmadan önce demir (Fe) oksidatif yapılabilir. [2-4]. Demir alımına yardımcı olması nedeniyle bakır eksikliği anemi gibi semptomlara yol açabilmektedir. Bakır eksikliği glukoz ve kolesterol metabolizmalarında anormalliklere neden olurken, aşırısı ise Wilson Hastalığına yol açar. Büyük miktarlarda (gram düzeyinde) bakır tuzları insanlar için öldürücüdür. Günlük vücut ihtiyacını belirlemek ve aşırı alım veya eksik alım riskleri üzerinde çalışmalar

devam etmektedir. Normal bir yetişkin için bakır ihtiyacı 0.9 mg/gün olarak belirtilmiştir. Bununla beraber bazı araştırmacılar bunu 3.0 mg/gün olarak belirtirler.

Çinko, havadan etkilenmeyen ve parlatmaya elverişli bir metaldir. Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelir. Çinko; i) korozyondan korunmak amacıyla çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde, ii) pirinç, nikelli gümüş, diğer lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında, iii) genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında, iv) pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır. Ayrıca nikel; paslanmaz çelik, miknatıslar, sikkeler ve özel alaşımlar içeren bir çok endüstriyel ve tüketici malzemelerinde kullanılır. Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önenebilir. Yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır. Çinko klorür deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır. Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır. Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$) pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır. Çinko insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir (günlük doz 10-20 mg). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. [5-6]. Alkol dehidrojenazı, karbonik anhidraz ve karboksipeptidaz gibi 70'den fazla metaloenzim fonksiyonu için koenzim bileşeni olarak gereklidir. Fizyolojik miktarlardaki Zn, Cd, Hg, Pb ve Sn gibi diğer ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltmaktadır. [6]. Çinko yetersizliği, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değişikliklere yol açmaktadır. [5]. Yaşamsal gerekli bir metal olan çinko, sindirim prosesinde, besin çinko halinde düzenlenir ve ince bağırsağın alt kısmında emilir ve geniş bir oranda proteinlere bağlanır. Boşaltım bağırsaklarda baskın olmakla birlikte bir kısmı da üre ve ter ile atılır. Üredeki boşaltım 12.2 mmol/gün'e kadar çıkabilir; daha yüksek değerlerde çinko zehirlenmesi söz konusudur. Çinko, çoğu günlük vitamin ve destek mineral karışımı ilaçların

bileşenidir. Çinkonun cilt ve kasların erken yaşlanmasını önleyen antioksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır. Ancak, vücudumuzdaki gerekli eser elementlerin daha yüksek düzeyde bulunması da hepatik problem gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

Nikel, gümüş-beyaz renginde kimyasal bir elementtir. Nikel, saf olarak kullanıldığı gibi en çok alaşım halinde kullanılır. Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Nikel; paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımların yapımında kullanılır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır. Nikelin alaşım metali olması nedeniyle birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar; bakır, krom, alüminyum kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır. Nikel ayrıca bozuk paraların üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır. Nikel(III) oksit ise birçok nikel-kadmiyum, nikel-demir ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir pilde katot olarak kullanılmaktadır. Çinko, vücuttaki pek çok fonksiyonda görev alan bir mineraldir. Protein sentezi, büyüme ve cinsel gelişimin yanı sıra bilhassa bağışıklık sistemi için oldukça gereklidir. Vücudun kendi kendini iyileştirmesi ve yenilemesi gereken durumlarda ve zihinsel fonksiyonlarda önemli roller üstlenir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önler. Hücre yenilenmesini destekleyerek cildi güzelleştirir, tırnakları güçlendirir ve saç dökülmesini önler.

Günlük hayatımızda önemli rol oynayan bakır, çinko ve nikel gibi ağır metallerin toksik etkiler gösterdikleri de bilinmektedir. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir. [7]. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, öldürücü düşük doz (LDLo) 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için müsaade edilebilir azami konsantrasyon (MAK) ve eşik sınır değer (TLV) değerleri 1 mg/m³'dür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Komisyonu (EC) ve Türk Standartları Enstitüsü'nün (TSE) TSE 266 maddesine göre de açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir.

Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür. [5-6].

Bazı bitki türleri, örneğin baklagiller için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında (0.18-5 ppm) zehirleyici olmaktadır. [6]. Nikel hem altını beyazlatmada hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesinde kullanılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak üç grupta incelenebilmektedir. [8]. Bunlar kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir. Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır. İlk kez 1923 yılında tanımlanan ve 1930 yıllarında araştırılmaya başlanan nikel alerjisi özellikle 1970'li yılların sonlarından itibaren bu alerjinin yaygınlaşarak artmakta olduğunu ve günümüzde bazı araştırmacılara göre kadınlarda %40, erkeklerde %5-10 seviyelerine ulaştığını ileri sürmektedir. Diğer ilginç bir bulgu ise kulağı delinmiş kişilerde nikel alerjisi görülme sıklığının, kulağını deldirmemiş kişilere nazaran kesinlikle daha yüksek olmasıdır. Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında 0.015 mg/m³ (zaman ağırlıklı ortalama: TWA-8 saat) iken nikel-karbonil için 0.007 mg/m³ (zaman ağırlıklı ortalama: TWA-8 saat)'dür. Metalik nikel için TWA değeri 1 mg/m³ ve soluma durumunda TLV değeri 1.5 mg/m³'dür. [9]. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Komisyonu (EC) ve Türk Standartları Enstitüsü'nün (TSE) TSE 266 maddesine göre de açıklanan sınır değeri 0.02 mg/L'dir.

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO₄) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn²⁺ yüzünden değil anyonik CrO₄²⁻ bileşeni sebebiyledir. [6]. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. [5, 6]. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. [6]. Uzun süre ZnO buharı

soluyanlarda mücade edilebilir azami konsantrasyon (MAK) sınırı 5 mg/m³'dür. Sonuçta "Çinko-Ateşi" olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik (zayıf) ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir. [6]. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Komisyonu (EC) ve Türk Standartları Enstitüsü'nün (TSE) TSE 266 maddesine göre de açıklanan sınır değeri 5 mg/L'dir.

Toksik etkileri nedeniyle doğal su, toprak ve sediment gibi çeşitli çevresel örneklerin yanı sıra, çeşitli gıda ürünlerinde, hayvan ve insan doku ve sıvılarında ağır metal iyonlarının tayinine ilgi artan hızla devam etmektedir. İnsan ve diğer canlılardaki yararlı eser element düzeyleri, belirli sınırlar içinde olması gerektiği bilinmektedir. Dolayısı ile bu konudaki hassasiyeti artırmaktadır. Diğer yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementlerin türü ve derişim düzeyi oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan eser düzeydeki elementler, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Sanayi ürünlerinin eser element içerikleri bazen sağlık için riskli olabilmektedir. Bu yüzden çevre dostu ürün üretimi ve ürün kalite kontrolü eser element analizinin bir başka ilgi alanıdır. Gıdalardaki eser element düzeylerinin insan sağlığı açısından önemi gün geçtikçe daha iyi anlaşılakta ve bunların düzeylerinin bilinmesi ve izlenmesi gerekmektedir.

Eser element tayininde en iyi yöntem analiti, analiz edilecek numuneyi doğal koşullarında doğru ve kesin olarak tayin eden yöntemdir. Böyle bir yöntemin bulunması şimdilik olanaksız gibidir. Analitik kimyacılar yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip yöntemler geliştirmek için araştırmalar yapmaktadır. Genellikle çalışmalar aletsel ve ön işlemler diyebileceğimiz örnek hazırlama basacağı üzerinde yoğunlaşmaktadır. Aletsel çalışmalar yüksek teknolojik çalışmalar gerektirmektedir. Bununla beraber yüksek duyarlılıklı ve kesinlikli aletler geliştirilse dahi analite bağlı olarak numune matriksinden ileri gelen problemlerle her zaman karşılaşmak mümkündür. Bu yüzden örnek hazırlama basamağı önemli bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Günümüzde eser element tayininde genelde spektroskopik ve

elektroanalitik aletler yanısıra nükleer yöntemler ile kütle spektrometresi kullanılmaktadır.

Atomik spektroskopik aletler arasında atomik absorpsiyon ve emisyon yöntemleri teknikleri yanında plazma esaslı kütle spektrometresi, yani indüktif eşlemeli plasmalı kütle spektrometresi (ICP-MS), ppt (parts per trillion) düzeylerinde eser element içeren çözelti analizleri yapabilmektedir. Bağlı olarak oldukça ucuz olan atomik absorpsiyon spektrometresi de elektrotermal ve hidrür oluşturmali atomlaştırıcılarla ppb düzeylerinde tayin mümkün olmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) hem çok ucuz hem de kolay kullanımı nedeniyle hala vazgeçilmez eser element tayin aleti olmaya devam etmektedir. Ancak FAAS ile ppm düzeylerinde tayinler mümkündür. Bununla beraber ppb düzeylerinde tayinlere her zaman ihtiyaç vardır. FAAS ile ppb düzeylerinde eser element tayini için bir önderiştirme-ayırma yöntemiyle FAAS'nin birlikte kullanılmasının gerekliliği çok iyi bilinmektedir. Önderiştirme-ayırma yöntemleri FAAS için olduğu kadar diğer eser element tayin teknikleri için de gereklidir. FAAS-önderiştirme kombinasyonu ppb düzeyinde doğru ve duyarlı bir eser element tayinine imkan sağlar.

Literatürde eser elementlerin deriştirilmesine ilişkin pek çok yöntem bulunabilir. Bu yöntemler esas itibariyle sıvı-sıvı ve sıvı-katı, katı-gaz arasındaki analit dağılım dengesini esas alabildiği gibi elektrobiriktirme gibi farklı yaklaşımları da dayanmaktadır. Bu dağılım dengelerindeki fazların farklı özellikleri ve farklı tekniklerle kullanılmalarına göre farklı isimlerle anılmaktadır. Bu bağlamda eser element ve bileşen deriştirilmesine sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değişimi, flotasyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler son yıllarda minyatürize tekniklerle ve akışa enjeksiyon, hat üstü ve hat dışı gibi tekniklerle kombine kullanımları söz konusudur. Ekstraksiyon yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu (SPE) yaygın bir kullanıma sahiptir. Çünkü, önderiştirme yöntemleri arasında, katı faz ekstraksiyonu diğer önderiştirme yöntemlerine göre bazı avantajları vardır. Bunlar: (i) katı fazın kolay yenilenmesi (ii) yüksek zenginleştirme faktörü (iii) adsorbentin yeniden kullanımı (iv) düşük reaktif tüketimi (v) otomasyon kolaylığı (vi) çevre dostu yöntemler (vii) kullanım kolaylığı gibi avantajlardır. Katı faz olarak Amborsorb reçineleri, Chromosorb reçineleri, Diaion reçineleri, naftalin, silika jel, aktif karbon gibi çeşitli katı faz malzemeleri, şelat reçineleri ve fiberler

bugüne kadar katı faz maddesi olarak kullanılmıştır. [10-17]. Son yıllarda nanokarbon tüpler ile nanotanecikler de geniş yüzey alanları ve özgün özellikleri nedeniyle katı faz olarak kullanılmaktadır. Amberlite XAD reçineleri, inorganik ligantlar ve şelat yardımı ile eser metal iyonlarının önderiştirilmesi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. [18,19]. Amberlite reçineleri arasında sıklıkla XAD-2, -4, -7, -8 ve -2000 tercih edilir.

Bu tez çalışmasında sulu çözeltilerden bazı eser metal iyonlarının deriştirilmesi için kolon tekniğine dayanan katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kolona doldurulacak katı faz materyali literatür araştırması sonucu Amberlite XAD-7 reçinesi seçildi. Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(VI), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Au(III) ve Fe(II)'in deriştirilmesi için Amberlite XAD-7 ile bir kolon dolduruldu. Bu metal iyonlarının reçinede tutunması için bu metal iyonlarının 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol kompleksleri hazırlandı. Şelatları şeklinde reçinede tutunan elementler uygun eluent ile geri kazanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Amaçlanan yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini etki eden pH, reçine miktarı, örnek hacmi, eluent cinsi ve hacmi, örnek ve eluent akış hızı gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum koşullarda SPE-FAAS yönteminin gözlenebilme sınırı, duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliğinin yanısıra, deriştirme yönteminin geri kazanma değeri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütlerle yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir.

Yöntemin geçerliliği atık su referans maddesinin analizi ve analit katkılama ile test edildi. Elde edilen başarılı analitik ölçütlerle yöntem musluk suyu, atık su ve kekik suyu analizine başarıyla uygulanmıştır.

2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Elementlerin Önemi

Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, tıp, ziraat, farmakoloji, çevre ve teknolojik alanlarda elementlerin çok küçük miktarlarının önemi artmaktadır. Buna paralel olarak bu miktarlardaki elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Büyük 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 µg/L düzeyindeki element derişimi olarak da tanımlanabilir. İlk kantitatif eser element analizi, 1879’da Gutzeit’in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir. [20].

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.

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

2.1.1 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.

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.

Biyolojik örneklerde faydalı ve faydalı olmayan eser elementlerin tayin edilmesi, insan fizyolojisinin anlaşılması, teşhiste ve bir hastalığın uygun tedavisini seçmede önemlidir.

2.1.2 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.

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.

2.1.3 Endüstri ve teknoloji

Metal, yarı iletken, seramik endüstrisi ve nükleer teknolojideki yeni gelişmeler, eser ve ultra eser element tayinlerini gerektirmektedir. 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 katkılanması 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.

2.1.4 Diğer alanlar

Jeolojik araştırmalar sırasında, kayaçlarda ve yeraltı 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.

2.2 Önderiştirme ve Bazı Ölçütler

Eser elementlerin tayini nükleer, elektroanalitik, kromatoğrafik 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 örnek alma, 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 önemli problemler olarak bilinir. 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 yöntemleriyle; eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artarılırken, bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştirdiğı için zemin ve diğeri girişimleri azalır. [21]. Büyük numune miktarları ile çalışıldığından numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değıerlendirilmesinde iki ölçüt kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir. [22].

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

Burada:

Q_0 = Numunede bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

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

İkinci ölçüt ise önderiştirme katsayısıdır.

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

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 değişirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemlere kısaca değinilmiştir. [20-22].

Diğer önemli ölçütler deneysel ve teorik deriştirme faktörleridir. Deneysel deriştirme faktörü (EF: enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası ulaşılan analiz çözeltisi hacmine oranıdır. Bu iki değer birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür.

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı vazgeçilmez faktörlerdir. Özellikle bir önderiştirme yöntemi ile bir tayin tekniğinin kombinasyonunun en önemli amaçlarından birisi bu iki ölçütte önemli iyileştirme sağlamaktır. Gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Detection), zemin gürültüsünden belirli bir güven düzeyi ile ayırt edilebilen sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tayin edilebilen derişim olup, LOD ile benzer bir yolla hesaplanmakla birlikte farklı güven düzeyi ile hesaplanır.

2.3 Önderiştirme Yöntemleri

Eser element analizinde örnek alma, 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 önemli problemlerdendir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve önderiştirme işlemleri uygulanır. Aşağıda önderiştirme yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

2.3.1 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. 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.

$$k = C_0 / C_w$$

3.3

Burada k dağılma 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.

2.3.2 Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenlerde ayrılabilir. Ortamın pH'sı denetlenerek seçicilik sağlanır.

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

Taşıyıcının 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. 50-200mL'lik örnek için 2-3 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır .

2.3.3 Uçuculaştırma yöntemi

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

2.3.4 Elektrobiriktirme 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 toplanır ve sonra küçük hacim içerisinde 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.

2.3.5 Flotasyon (Yüzdürme) 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.

2.3.6 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, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay organik ve inorganik maddelerdir. Eser analizde yüksek saflıkta elde edilmeleri nedeniyle yapay iyon değiştiriciler tercih edilir. İyon 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.

2.3.7 Katı faz özütleme yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem bir çok önemli avantaja sahiptir. Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun eluentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Katı faz özütlemeye eluent olarak organik çözücüler veya asidik sulu çözeltilerin çok küçük miktarı kullanılır.

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

ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye zenginleştirme faktörü 1000 ve daha fazla olabilmektedir. Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle "on-line" zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon 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. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağlı silikajel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir. İyon değiştiricilerin seçiciliği az ve kapasiteleri düşüktür.

İyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşabildiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçicilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleyme ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı Amberlite XAD serisi reçinelerdir.

Katı faz özütleme yöntemi genelde çalkalama, süzme ve kolon teknikleri kullanımıyla uygulanır. Çalkalama tekniğinde analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözelti analizine uygun tekniklerle tayin edilir. Katı faz doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Süzme tekniğinde analit çözeltisi uygun kompozisyona getirildikten sonra adsorban membran veya hazırlanan katı faz filtresinden süzülür. Filtre veya membran doğrudan çözülerek elde edilen çözelti ya da yüzey analiz yöntemleri ile katı faz analiz edilir. Membranlar farklı kimyasal özelliklerde elde edilebilir. Kolon tekniğinde 35mg-5g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta hazırlanan kolonlar kullanılır. Ancak eser analizde 50-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. Hat üstü çalışmalarda kolon boyutu ve adsorban miktarı küçülür. Katı faz özütlemesi 4 temel işlemde oluşur. Öncelikle kolon dolgu maddesinin

koşullandırılır (çoğunlukla kör çözeltisi ile). Sonra analiti içeren örnek çözeltisinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması-sağlanır. Üçüncü basamakta matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygun bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Çoğu zaman analitler tutulurken matriksin diğer bileşenleri kolonu terkeder. Son basamakta analitler, analiti desorbe etmek için yeterli güçte küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile elde edilir.

2.4 Katı Faz Ekstraksiyonu ve Katı Faz Materyalleri

Sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alan katı faz özütlenme yöntemi, matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmekte ve çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütlenme (SPE: solid phase extraction) yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en önemli zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Günümüzde SPE, deriştirme ve ayırmanın yanında kromatografik olmayan eser element türleme çalışmalarının da vazgeçilmez yöntemidir. SPE’de yeni katı faz materyallerinin kullanımı ve geliştirmesi yaygın olarak çalışılan ve çalışmaya da devam etmektedir. Aşağıda farklı katı faz materyallerinin (Amberlitler dışında) kullanıldığı bazı katı faz ekstraksiyonu yöntemlerine ilişkin literatür bilgileri verilmiştir.

Elçi ve Saraçoğlu [23], kompleksleştirici pirolidin ditiyokarbamat kullanarak Chromosorb-102 reçinesinde bazı eser metallerin tayinini yapmışlardır ve geri kazanım değerleri ≥ 95 olarak bulmuşlardır. İçilebilir sulara ve deniz suyu örneklerine bu prosedürü uygulamışlar ve sırasıyla Cu(II) miktarları 1.96 $\mu\text{g/L}$, 1.13 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Baghari ve arkadaşları [24], yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC) eşleşmiş hat-üstü katı faz ekstraksiyonu su içindeki eser düzeydeki fenolik bileşikleri deriştirmişlerdir. Katı faz olarak polipirol kullanmışlardır. Çalışmada polipirol yüklü ön deriştirme kolonu hazırlanmış burada zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra HPLC ile fenolik bileşikler tayin edilmiştir.

Pourreza ve arkadaşları [25], adsorbent olarak naphthalin kullanarak bakır, demir ve kurşunun metil tiamol kompleksleri şeklinde zenginleştirilmesine çalışmışlardır.

Zenginleştirme faktörünü 100 olarak gözlenebilme sınırlarını ise sırasıyla $0.51\mu\text{gL}^{-1}$, $3.1\mu\text{gL}^{-1}$ ve $4.5\mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır.

Ercan ve arkadaşları [26], polipirol kullanarak bazı anyon ve katyonların elektrokimyasal katı faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanmışlardır. Kullanılan polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Klorür, nitrit ve nitrat anyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için polipirol, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol kullanmışlardır. Ekstrakte edilen iyonların analizleri iletken dedektörlü iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

Buke ve arkadaşları [27], hat-üstü Chromosorb 105 dolgulu mini kolon kullanarak bakırı pirokateşol violet kompleksi ile deriştirilmiş ve alevli AAS'de tayin etmişlerdir. Yöntem içilebilir su örneklerine uygulanmıştır.

Fathi ve arkadaşları [28], oktadesil silika diske modifiye edilmiş bis(5-bromo-2-hidroksibenzeldahit)-1-2-propanediimine kullanarak eser düzeydeki Cu (II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı 2.4 ngL^{-1} ve reçine ömrü 400 olarak bulunmuştur.

Monasterio ve arkadaşları [29] tarafından, şarap örneğinde eser seviyede bulunan Cd(II) iyonlarını, hat-üstü zenginleştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Adsorban olarak şelatlayıcı olarak 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol cam pamuğa immobilize edilmiştir. Örnek çözeltinin pH'ı, örnek çözelti hacmi, eluent tipi, derişimi ve hacmi, örnek ve elüsyon çözeltilerinin akış hızı, girişim etkisi gibi parametreler incelenmiştir. 20 mL örnek çözeltisinden Cd(II) deriştirilmesinde zenginleştirme faktörü 39, tayin sınırı 37 ngL^{-1} olarak bulunmuştur. Yapılan beş tayin sonucunda standart sapma $1\mu\text{gL}^{-1}$ konsantrasyonunda Cd(II) için % 3.4 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen metodun doğruluğunu kontrol etmek için geri alma çalışmalarında yaptıkları analizler, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiş ve FAAS ile yapılan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Son olarakta geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için yöntem, eser düzeyde Cd(II) içeren beyaz, rose ve kırmızı şarap örneklerine uygulanmıştır.

Tuzen ve arkadaşları tarafından [30], bazı yiyecek örneklerinde eser düzeyde bulunan nikel ve bakır iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme çalışmaları yapılmış, katı faz olarak Dowex optipore SD-2 reçine içeren mini kolonda analit iyonları, 5-metil-4-(2-tiyazolylazo) rezorsinol şelat ile çözülmüştür. Kolonda tutunan metal iyonları 1 molL⁻¹HNO₃ çözeltisi ile geri alındıktan sonar ölçümler alevli atomik absorpsiyon ile yapılmıştır. pH, bileşiğin konsantrasyonu, matriks iyonları etkisi ve reçine miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları için tayin sınırı değerleri sırasıyla 1.03 ve 1.90 µgL⁻¹, 200 µgL⁻¹ konsantrasyonlarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları için kesinlik değerleri sırasıyla % 7 ve %8 olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu standart referans maddeler (NIST SRM 1515 elma ve GBW 07603 suda ve karada yetişen biyolojik ürünler) kullanılarak kontrol edilmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi eser düzeyde Cu(II) ve Ni(II) iyonları içeren insan saçı, tavuk eti ve balık konservesine uygulanmıştır.

Buke ve arkadaşları tarafından [31], hat-üstü katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II) iyonunu zenginleştirerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Çalışmanın temeli mini kolon içinde adsorban olarak kullanılan pirokatekol violet ile yüklenmiş Chromosorb 105 üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorplanmasına dayanmaktadır. Adsorban üzerinde tutunan bakır iyonlarını geri almak için 1 molL⁻¹HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti pH'ı, Chromosorb 105 reçinesinin miktarı, örnek çözelti hacmi, eluent tipi, derişimi ve hacmi, örnek ve elüsyon çözeltilerinin akış hızı gibi parametreler incelenmiştir. Tayin sınırı 0.02 µg L⁻¹, 0.03 mg/L konsantrasyonundaki Cu(II) iyonu için standart sapma %1.1 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi doğal su örneklerine uygulanmıştır.

Dindar ve arkadaşları [32], bazı oksim ligantları (5-Tert-butil-2-hidroksi-benzeldahit oksim ve 3,5- di-tert-butil-2-hidroksi-benzeldahit oksim) ile modifiye edilmiş C18-silika diskleri ile bakır(II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü her iki ligant kullanımında da 400 olarak bulunmuştur. Çalışma çeşme, nehir ve deniz suyuna uygulanmıştır.

2.5 Amberlite XAD Reçineleri

Katı faz özütleme yöntemlerinin literatürde görünmeye başladığı yıllardan itibaren en çok kullanılan ve hala da kullanılaya devam eden Amberlite reçineleri SPE'de ayrı bir öneme sahiptir. Farklı monomerler kullanarak elde edilen Amberlite XAD kopolimerleri geniş yüzey alanına, sert ve değişmeyen gözenekli yapılara sahiptir. Bununla birlikte organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı inert olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Herhangi bir adsorbanın adsorpsiyon verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Aşağıda katı faz dolgu maddesi olarak kullanılan Amberlite XAD maddeleriyle ilgili literature bilgileri verilmiştir.

XAD-1, 2, 4, 16, 1180, 2000 ve 2010 reçineleri PS-DVB yapılı olup hidrofobik poliaromatik karakterlidir. XAD-7, 8, 9 ve 11 PAE yapılı olup orta dereceli polariteye sahiptirler. Bu XAD kopolimerleri serisi içinde yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitenin arttığı gözlenmiştir Amberlite XAD kopolimerlerinin organik yapılı maddeleri absorplamasından hareketle, eser düzeydeki metal iyonlarının da şelatları halinde adsorplanacağı düşünülmüş ve bu reçineler eser element zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.

Amberlite XAD reçineleri farklı kimyasal yapıları yanında spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi gibi özellikleri ile birbirinden ayırt edilirler. 750 m²/g yüzey alanı ile XAD-4 aktif karbona oldukça yakındır. Fakat aktif karbondan daha saftır. XAD reçinelerinin organik bileşikleri adsorplama davranışları üzerine yapılan çalışmalar adsorbe olan miktarın hidrofobik özelliklerindeki artış ve bileşiklerin sudaki çözünürlüklerindeki azalışla arttığını göstermiştir. Bu durum metal kompleksleri için de geçerlidir. Tablo 2.1'de bazı Amberlite reçinelerinin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı amberlite reçineleri ve özellikleri

Reçine	Genel Yapı	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Ortalama Gözenek Çapı (mL/g)
XAD-1	PS-DVB*(PA)**	100	205	-
XAD-2	PS-DVB (PA)	300	90	0.65
XAD-4	PS-DVB (PA)	300	50	0.98
XAD-7	MP***PAE****	450	90	1.14
XAD-8	PAE	140	240	-
XAD-9	PAE	70	370	-
XAD-11	PAE	70	350	-
XAD-16	PS-DVB (PA)	800	100	1.82
XAD-1180	PS-DVB (PA)	600	300	1.68
XAD-2000	PS-DVB (PA)	580	42	0.64
XAD-2010	PS-DVB (PA)	660	280	1.80

* polistren divinil benzen

** poliaromatik

**** Tanecik boyutu tüm reçineler için 20-60 mesh, 480-250 µm boyutlarındadır.

*** orta dereceli polar

**** poliakrilik ester

Eser elementlerin deriştirilmesi ve birbirlerinden ayrılmasında uzun yıllardır kullanılan Amberlite XAD serisi reçinelerinin bazı uygulamaları aşağıda verilmeye çalışılmıştır.

Guo ve arkadaşları [33] tarafından, 2-aminoasetiltiyofenol ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-2 reçinesi, -N=N-NH- grupları üzerinden bağlanarak sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş reçinenin karakterizasyonu element analizi, TGA ve IR spektrumu ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş reçine ile Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu ve Zn iyonları zenginleştirilmiştir. pH, örnek ve elüsyon çözeltisinin akış hızı ve hacmi, reçinenin dağılım katsayısı ve sorpsiyon kapasitesi, yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Optimum pH aralığı, Cd için 5.5-8.0, Ni, Co, Zn için 6.0-7.0, Cu için 5.0-7.0, Hg için 3.5-7.0 ve Ag için 3.5-6.5 olarak bulunmuştur. Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu ve Zn için sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 190.4, 242.8, 345.8, 299.9, 325.8, 379.2 ve 299.7 µmol g⁻¹ ve dağılım katsayıları bu metaller için sırasıyla 3980, 4060, 4030, 3340, 3270, 2630 ve 2810 olarak bulunmuştur. Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn'nun elüsyonu için 10 mL 1M HCl ve Ag'ün

elüsyonu için 0.5 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Örnek metal çözeltileri için akış hızı 2.0-5.0 mLmin⁻¹, elüsyon çözeltileri için akış hızı 1.0-3.0 mLmin⁻¹ aralığında olduğunda kolonda tutunan metaller % 100 olarak geri alınmıştır. Önerilen metodun doğruluğunu tespit etmek için yöntem standart referans maddeye de uygulanmıştır. (GBW 07309 China). Ayrıca önerilen metot, musluk suyu, nehir suyu ve sediment örnekleri gibi gerçek numunelere uygulanmış ve bütün analizler ICP-AES ile yapılmıştır.

Venkatesh ve arkadaşları [34] tarafından, 2- {[1-(3,dihidroksifenil) metildien]amino} benzoik asit (DMABA), -N=N- bağları üzerinden Amberlite XAD-16'ya bağlanmıştır. AXAD-16- DMABA ile Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II) ve Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Optimum pH aralığı Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 6.5-7.0, 5.0-6.0, 5.5-7.5, 5.0-6.5, 6.5-8.0, 5.5-7.0, 4.0-5.0 ve 6.0-7.0, adsorplama kapasitesi sırasıyla 198, 178, 269, 128, 97, 468, 515, 221 µmol g⁻¹ ve zenginleştirme faktörleri sırasıyla 300, 250, 100, 250, 100, 250, 300, 450, 167 olarak bulunmuştur. AXAD-16-DMABA'yı katı faz olarak 50 defa kullanıldığında dahi sorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğin (< 1.5) olmadığı gözlemlenmiştir. Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II) ve Co(II) için gözlenebilir sınır değerleri sırasıyla 1.12, 1.38, 1.76, 0.67, 0.77, 2.52, 5.92 ve 1.08 µg/ L olarak bulunmuştur. Analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, 8 metal iyonu için nehir ve sentetik su örneklerine, Co için vitamin tabletlerine ve süt örneklerine uygulanmıştır.

Tuzen ve arkadaşları [35] tarafından, çevre örneklerinde eser düzeyde bulunan kadmiyum ve kurşun iyonları, 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN) şelatları şeklinde Chromosorb 106 reçinesi üzerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi ile deriştirilmiş ve tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Zenginleştirme çalışmaları kadmiyum ve kurşun metalleri için model çözeltiler hazırlanarak yapılmıştır. Model çözeltinin pH etkisi, PAN miktarı, eluent cinsi ve derişimi, yabancı iyon etkisi gibi parameterleri incelenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğunu kontrol etmek için yöntem, mikrodalga fırın kullanılarak çözünürleştirilen standart referans maddelere (IAEA-

336 Lichen ve SRM 1515 elma kabuğu) uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme yöntemi doğal su örnekleri, bazı tuz örnekleri gibi gerçek numunelere uygulanmış ve % 95'in üzerinde bir verimle % 8'den küçük bağıl hatalar ile eser düzeyde bulunan kadmiyum ve kurşun örnekleri geri kazanılmıştır.

Çevresel örneklerdeki Mn, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb iyonlarının sodyum dietilditiyokarbomat (Na DDTC) kompleksleri şeklinde Amberlite XAD-2010 reçinesi ile dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini Duran ve arkadaşları [36] tarafından yapılmıştır. Asetonda 1 M HNO₃ elüent olarak kullanılmıştır. Analitlerin gözlenebilme sınırı, 0.008-0.26µg/L⁻¹ arasında bulunmuştur.

Venkatesh ve Singh [37] yaptıkları çalışmada XAD-16'ya 4[(2-hidroksifenil)imino] metil-1,2-benzenediol(HIMB)'ı bağlayarak metal ekstraksiyonları için hazırlama ve uygulamasını yapmışlardır. Bu çalışmada Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III) ve Co(II) pH 5.0–8.0 aralığında zenginleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 56-415 µmolg⁻¹ arasında bulunmuşlardır. Gözlenebilme sınırını ise sırayla 1.72, 1.30, 2.56, 2.10, 0.44, 2.93, 2.45 ve 3.23 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Divrikli ve arkadaşları [38], 2007 yılında çevresel örneklerdeki Fe(III), Pb(II) ve Cr(III)'ün Amberlite XAD-7 kolonunda katı faz ekstraksiyonunu ve onların FAAS ile tayinini incelemişlerdir. Zenginleştirme prosedürü Amberlite XAD-7'de p-xilenol mavisi şelatlarının adsorpsiyonunu temel almaktadır. Elüent olarak 1mol L⁻¹ HCl kullanmışlar ve yöntemin doğruluğunu elektrolitik bakır tel örnekleri analizleriyle belirlemişlerdir. Ayrıca zenginleştirme faktörünü 60 olarak bulmuşlardır.

Rajesh ve Manikandan [39] 2007 yılında, Amberlite XAD-1180 kolonunda kurşunun difeniltiyokarbazon kompleksinin zenginleştirilmesinden sonra spektrofotometrik tayinini incelemişlerdir. kurşunun konsantrasyonu maksimum 486 nm dalga boyunda görünür spektrofotometre kullanılarak belirlemişlerdir ve adsorplanan kompleksi aseton kullanarak elüe ettiler. Yöntemin doğruluğunu, endüstriyel atık su örneklerine, musluk suyu örneklerine standart ekleme yaparak

belirlemişlerdir. En yüksek zenginleştirme faktörünü 250 mL örnek hacminde kurşun için 25 olarak bulmuşlardır.

Sharman ve Pant [40] tarafından XAD-16 reçinesi gallik asit ile doyurularak Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu elementlerini zenginleştirmişlerdir. Bu çalışmada özellikle reçinenin gallik asit ile doyurduktan sonra adsorpsiyon izotermi üzerinde durulmuş ve yukardaki elementler için adsorpsiyon kapasiteleri olarak sırayla 216 mol g⁻¹, 180 mol g⁻¹, 403 mol g⁻¹, 281 mol g⁻¹, 250 mol g⁻¹ ve 344 mol g⁻¹ bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ise Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu elementleri için 300, 200, 400, 285.7, 300 ve 400 olarak hesaplanmıştır. Özellikle nehir suları üzerine çalışmışlardır.

Wiramanaden ve arkadaşları [41] güçlü biyojenik bakır bağlı ligantların yapay deniz suyu gibi matriks ortamlarında nasıl izole edilebileceğini gösteren bir çalışma yapmışlardır. Kütle spektrometresinde yaptıkları analizlerde biri güçlü diğeri zayıf olmak üzere iki tip ligant gözlemlenmiştir. Log K değerleri 49.4 ve 19.8 bulmuşlardır. Bu çalışmada XAD-16'yı seçmelerinin nedeni, bu reçinenin hidrofobik olmasındandır.

Lemos ve arkadaşları [42] tarafından, 2-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi sentezlenmiştir. Sentezlenen AT-XAD reçinesi katı faz özütleme yönteminde adsorban olarak kullanılmak üzere mini kolona doldurulmuş ve hat-üstü zenginleştirme sistemine bağlanmıştır. Kolonda tutunan metal iyonlarını geri almak için 0.5 M HCl kullanılmıştır. Tayin sınırı Cd için 0.3, Ni için 0.8 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Zenginleştirme işlemi yapıldıktan önce ve yapıldıktan sonra çizilen kalibrasyon grafiklerinin liner kısımlarının eğimlerinin karşılaştırılması sonucu zenginleştirme faktörü Cd için 94 ve Ni için 43 olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme metodu, standart referans maddelere (NIST 1570a, ıspanak yaprakları) uygulanmış, Ni ve Cd için sertifikalı değerler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme yöntemi bütün örneklerine de uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Memon ve arkadaşlar [43] tarafından asetil aseton ile XAD-16 doyurularak endüstriyel su örneklerinde Cr (III) ve Cr (VI) ayrılarak zenginleştirilmeye

çalışılmıştır. Cr (III) için 15 pH 5-7 arasında, Cr (VI) için pH 1'de en iyi optimum şartlar sağlanmış. Cr (III) ve Cr (VI) için zenginleştirme faktörü sırayla 100 ve 140 bulunurken tayin sınırı 0.02 ve 0.014 bulunmuştur.

Abdullah ve arkadaşları [44] tarafından yapılan çalışmada XAD-4, XAD-7, XAD-16'nın adsorpsiyon kinetiği ve kapasitesi araştırılmıştır. Çalışmada XAD-16'nın 0.0424 mg/mg ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüş. Bunu daha sonra sırayla XAD-4 ve XAD-7 izlemiştir.

Ghaedi ve arkadaşları [45], 2009 yılında Amberlite XAD-16 reçinesi modifiyeli kaliks(4) resorsinarenlerin katı faz ekstraksiyonu ile gerçek örneklerde Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin ayrılması zenginleştirilmesi ve AAS'de tayinini incelemiştir. Elüent olarak asetonda 3 M HCl'yi elüent olarak kullanmışlar ve zenginleştirme faktörü 208 olarak bulmuşlardır.

Ziyadanoğulları ve arkadaşları [46] tarafından yapılan bir çalışmada, rubeanik asit ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarını deriştirmişlerdir. Yapılan çalışmada pH, temas süresi, metal iyonu bağlama kapasitesi gibi parameterler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda Amberlite XAD-4-ditiyoetilendiamin kopolimeri kullanılarak zenginleştirilen Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla 103.3 ± 2.6 , 96.8 ± 1.7 , 102.0 ± 3.0 , 90.3 ± 1.7 ve 97.2 ± 2.4 % olarak, iyon bağlama kapasiteleri ise sırasıyla 0.1243 ± 0.0036 , 0.2057 ± 0.0034 , 0.2323 ± 0.0043 , 0.1757 ± 0.0025 ve 0.1888 ± 0.0034 mmol g^{-1} reçine olarak hesaplanmıştır. Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları için zenginleştirme faktörleri 500 olarak bulunmuştur.

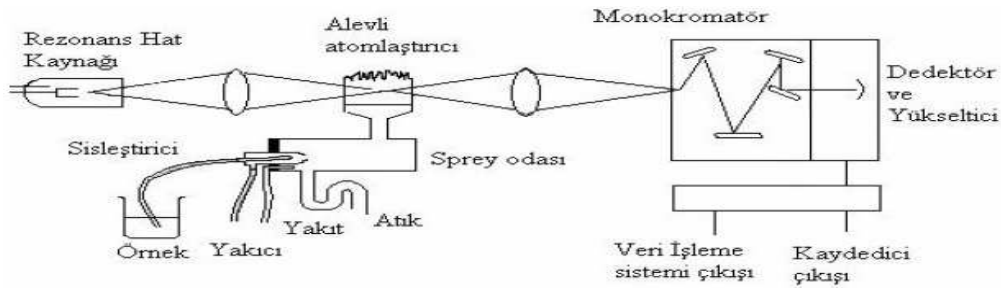
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları Lambert- Beer yasasına göre absorplamasını esas alan spektroanalitik bir yöntemdir. Uygun dalga boylu ışın absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra atomik buhar haline getirilmesi, daha sonrada bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılarak etkileşmesi gerekir.

Atomik spektroskopik yöntemler arasında atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, metalurjik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örnekler gibi çok geniş bir örnek spektrumunda eser metal tayininde sıklıkla kullanılmaktadır.

3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

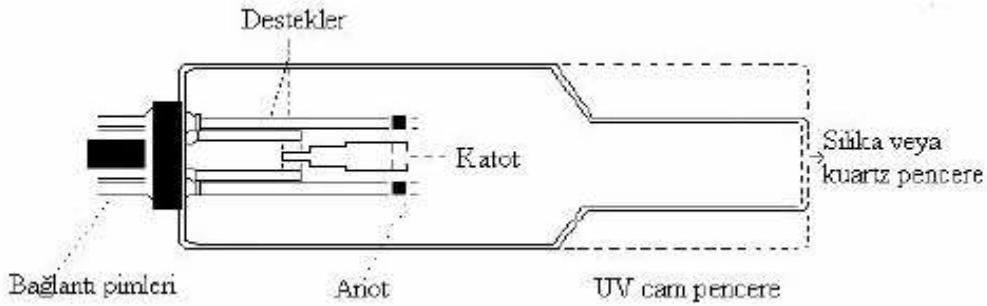
Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları

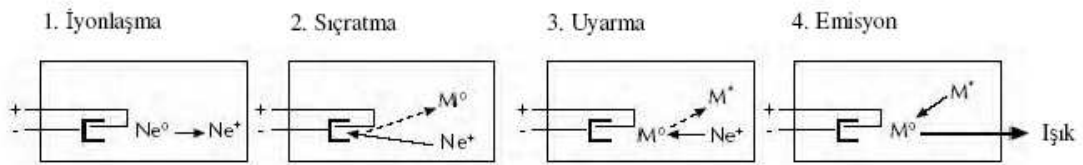
3.1.1 Işın kaynakları

AAS’de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS’de daha yaygın kullanılmaktadır. AAS’de en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Titan tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindir veya hilal şeklinde analiz elementinden yapılmış bir oyuk katot vardır. Elementin cinsine göre lambaların katodu analiz edilecek element ile kaplı veya bir alaşımdan yapılmış olabilir. Lamba cam çerper içerisinde düşük basınçta inert gaz (Ar veya Ne) içerir. Şekil 3.2’de oyuk katot lambasının bir şeması görünmektedir.



Şekil 3.2 : Oyuk katot lambası

Oyuk katot lambası, elektrotlar arasında 100-400 volt’luk gerilim ve 1-50 mA akımda çalışır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu olaya tozlaşma denir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Bu basamaklar şekil 3.3’te verilmiştir. [47].



Şekil 3.3 : Oyuk katot lambasının emisyon süreci

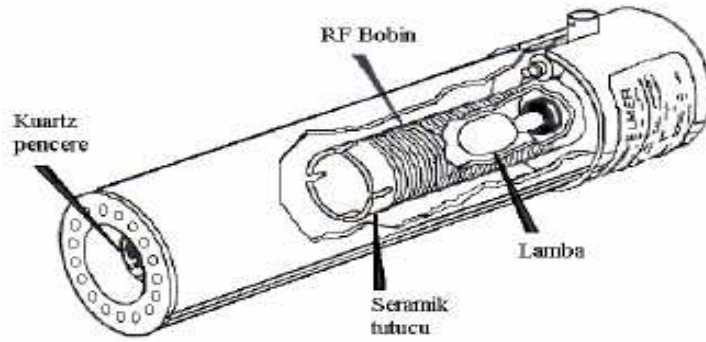
Ne^0 temel düzeydeki neon atomu

Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu

Me^0 temel düzeydeki metal atomu

Me^+ Uyarılmış düzeydeki metal iyonu

Elektrotsuz boşalım lambaları, spektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılıdır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ısının sağladığı alanla atomlar uyarılır. (Şekil 3.4). Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle bu bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklein absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışımaya siddeti oldukça önemlidir. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. [48].

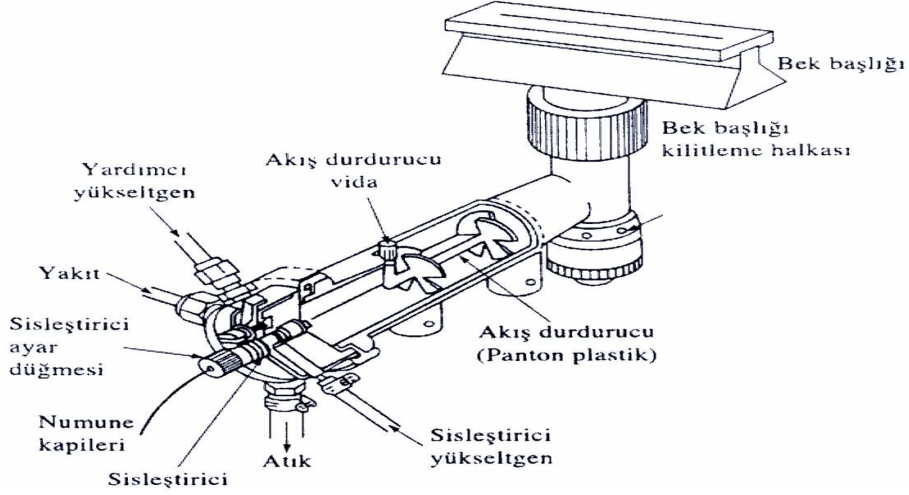


Şekil 3.4 : Elektrotsuz boşalım lambası

3.1.2 Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi örnekteki iyon yada moleküllerin gaz fazında temel düzeyde atom haline getirmektir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaştırıcının performansına bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcı alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır. [49]. Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karışır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvısının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir. İki çeşit yakıcı bulunmaktadır. Bunlar türbülent ve laminar yakıcılar olarak üzere iki yakıcı türü vardır. AAS'de kullanılan Laminar yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı

sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol alev girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır. (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Bir laminar akışlı yakıcı

Alevli atomlaştırıcılarda alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımlarına göre değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımı Hava/Asetilendir. Bu karışımda hem çalışmak kolaydır hem de alevi kararlıdır. Diğer kullanılan gaz karışımları ve oluşan sıcaklıklar aşağıda Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Alev türleri ve sıcaklıkları

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

Alevdeki atomlaşmada yanıcı ve yakıcı gazlar kadar bunların oranları da etkilidir. Uygun karışım oranları deneysel olarak belirlenir. [50]. Alevli atomlaştırıcılar ucuz ve pratik olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alevli atomlaştırıcıların ucuz pratik kullanımı olmasına rağmen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; sınırlı sayıda element analizi, vakum UV bölgede çalışmaya uygun olmaması, az miktardaki örnekleri analiz edememesi, daha iyi gözlenebilme sınırı ve duyarlılıklarda yetersiz kalmasıdır. Bu yüzden alevsiz atomlaştırıcıların geliştirilmesi bu tür problemlerin ortadan kalkmasını sağlamıştır. Alevsiz atomlaştırmalar soğuk buhar atomlaştırma tekniği, hidrür atomlaştırma tekniği ve elektrotermal atomlaştırma teknikleri olmak üzere alevsiz atomlaştırıcılar vardır. İlk ikisi spesifik elementler için kullanılmaktadır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar daha geneldir. İlk defa 1959 yılında L'vov tarafından geliştirilen iç çapı 0.5 cm, uzunluğu 5 cm olan silindirik boru şeklindeki grafit tüp içerisinde elektiriksel akımla atomlaştırma yapılmıştır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile grafit tüpe enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit tüp içinde bulunan platform grafitten yapılmıştır ve örnek giriş deliğinin altına yerleştirilir. Örnek de bu platform üzerine enjekte edilir. Örneğin buharlaştırılması sırasında tüp sıcaklığı hızla yükseldiğinde, atomlaşma doğrudan tüp duvarında değil, platform üzerinde olacağı için atomlaşma gecikir. Sonuç olarak atomlaşma sıcaklığın hızlı değişmediği bir çevre içinde olur ve tekrarlanabilir pikler elde edilir. [47]. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. Bunlar sırasıyla, Kurutma Basamağı, Kül Etme Basamağı, Atomlaşma Basamağı ve Temizleme Basamağıdır. Elektrotermal atomlaştırıcıların alev göre birçok üstünlük vardır. [47] .

3.1.3 Monokromatör

Monokromatör, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzeneğdir. 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. [48]. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez. [51].

3.1.4 Dedektör

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. AAS’de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek de fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörler de fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. [51].

3.1.5 Kayıt sistemi

Sinyal olarak alınan verileri işlemek ve kontrol etmek için cihaz genelde bir bilgisayara sistemine bağlıdır. Verilerin dış ortama iletilmesi monitör veya bir yazıcı ile sağlanır.

3.2 AAS’de Girişimler

Element ya da başka bileşiklerin başka bir elementin sinyaline bozmasına girişim denir. Bu bölümde kısaca AAS’de girişimlere değinilecektir.

Kimyasal girişimler; atomlaştırıcıda oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Alevli AAS’de analiz edilecek elementin oksijenle kararlı bileşikler oluşturması sonucu atom derişimi azalır ve dolayısıyla absorbans değeri de olması gerekenden daha küçük elde edilir. GFAAS’de ise kimyasal girişimler başlıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır.

Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Analiti maskeleyen ya da girişim yapan türleri engelleyen reaktifler örneğe eklenerek de kimyasal girişimler engellenir.

İyonlaşma girişimleri; atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalır ve tayin elementinin sinyali küçülür. Atomlaştırıcı sıcaklığını ayarlayarak veya iyonlaşmayı

engelleyici analitten daha kolay iyonlaşan reaktif ilavesi yapılarak bu girişim engellenebilir.

Spektral girişimler; iki element atomunun veya bir element atomu ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya) veya yaymasıyla (negatif hataya) bu girişim oluşur. Bu girişimi önlemek için analiz edilecek elementin diğer hattı seçilir.

Fiziksel girişimler; kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinde kullanılan standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite, yüzey gerilim ve benzeri fiziksel özelliklerinin analit çözeltisinin fiziksel özelliklerinden farklı olmasından kaynaklanır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

Zemin girişimleri; zemin girişimleri çözeltideki çok atomlu türlerin (molekül veya radikaller) ışığı absorplamasıyla meydana gelmektedir. Ayrıca küçük parçacıkların ışığı saçması da çok önemli bir hata kaynağı olmaktadır. Bu girişimleri önlemek için özel yöntemler gerekmektedir. Bunlar; çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith–Hieftje yöntemidir.

4. DENEL BÖLÜM

4.1 Ölçüm Sistemi

4.1.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada ağır metal tayinleri Perkin Elmer Model AAS 700 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Zn, Cu ve Ni tayinleri sırasıyla 213.86, 324.8 ve 232.0 nm'de ve 0.7 , 0.7 ve 0.2 nm yarık genişliğinde gerçekleştirildi. Alev gazları olarak asetilen ve havanın akış hızı sırasıyla 2 Lmin⁻¹ ve 17 Lmin⁻¹'dir.

Ölçümler mikroenjeksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisleştiriciye bağlı kapiler ucuna yerleştirilen bir mikropipet ucunun içine 75 µL örnek çözeltisi hızlı ve kesiksiz olarak mikropipet yardımıyla enjekte edilir. Belirtilen miktardaki enjeksiyonlarla elde edilen geçişli sinyal yükseklikleri, sürekli sinyallerle aynı yüksekliktedir.

4.1.2 Diğer aletler

Çözeltilerin pH ölçümleri için Crison GLP 22 veya WTW 720 marka pH metreler kullanılmıştır. Tartımlar OHAUS marka±0,0001 duyarlılıktaki analitik terazide yapılmıştır. MUTSAN AQIO marka ısıtıcı tabla kullanılmıştır.

4.1.3 Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde daima deiyonizer ve ters ozmozla elde edilen direnci en az 18 MΩ olan deiyonize-saf su kullanılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit, asetik asit, sodyum asetat, amonyak ve amonyum klorür analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

Bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) standart çözeltileri, 1000 µg/mL'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

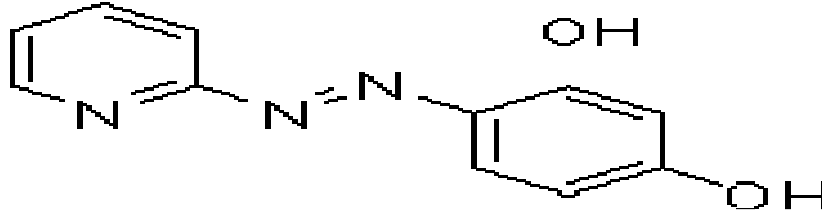
% 35 (w/w)'lik Merck marka (d=1.18 g/mL) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 1 ve 2 M'lık seyreltik hidroklorik asit çözeltileri seyreltilerek hazırlanmıştır.

Seyreltik nitrik asit çözeltileri, % 65 (w/w)'lik (d=1.40 g/mL) derişik nitrik asit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

0.01 molL⁻¹, 0.05 molL⁻¹ ve 0.1 molL⁻¹ EDTA çözeltileri pH 10 tamponuyla (NH₃/NH₄Cl) hazırlanmıştır.

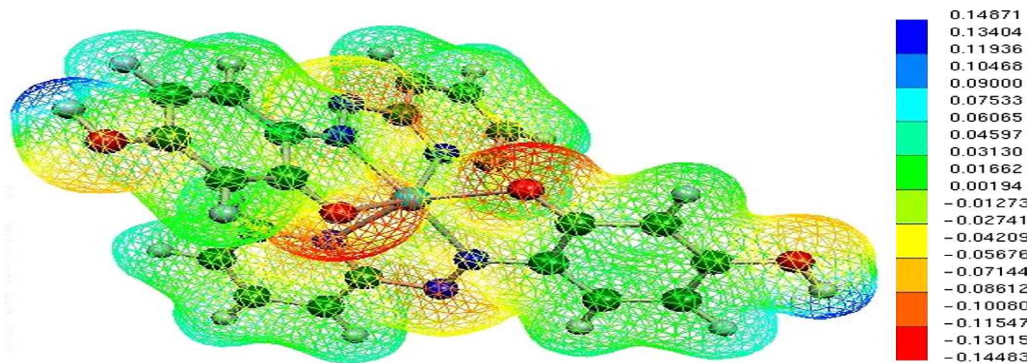
Model çözeltinin pH'ı, pH 2-3 fosfat tamponu, pH 4-6 asetik asit –amonyum asetat, pH 8-10 amonyak-amonyum tamponu ile sağlanmıştır.

Eser metal iyonlarıyla şelatlarını oluşturmak için analitik saflıktaki Şekil 4.1'de kimyasal formülle gösterilen katı 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol, 0.0269 g tartılarak 10 mL'lik ölçülü balona alındı ve 10 mL etil alkolde çözüldü, ve daha sonra 10 mL'lik balon jöjeye alınarak 0.0125 molL⁻¹'lik 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti günlük hazırlanmış ve taze olarak kullanılmıştır.



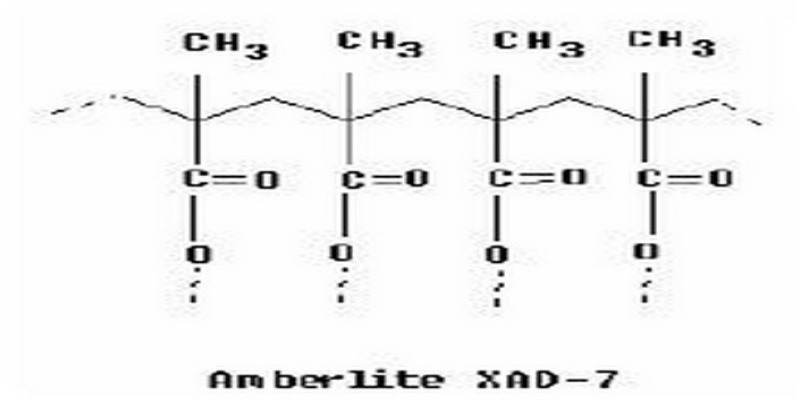
Şekil 4.1: PAR'ın kimyasal formülü

Şekil 4.2'de PAR'ın çinko ile yaptığı kompleksin üçboyutlu yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : PAR'ın çinko ile yaptığı kompleksin üç boyutlu yapısı

Mini kolonun hazırlanmasında Sigma Marka (RT 1-0393 kodlu) hidrofob polimerik bir reçine olan Amberlite XAD-7 kullanılmıştır. Amberlite XAD-7 reçinesinin temel yapısı Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

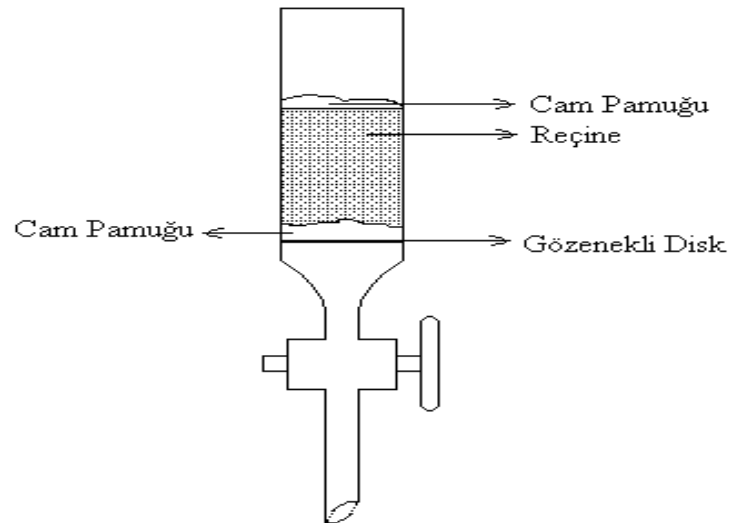


Şekil 4.3: Amberlite XAD - 7 reçinesinin genel yapısı.

4.2 Metot

4.2.1 Zenginleştirme kolonu

Çalışılan çözeltilerdeki metal iyonların zenginleştirilmesi ve ayrılması 15 cm yüksekliğinde 1 cm çapında Pyrex[®] camdan yapılmış Şekil 4.4'te şematik olarak gösterilen mini adsorpsiyon kolonu kullanılmıştır.



Şekil 4.4: Mini adsorpsiyon kolonu

0.7 g Amberlite XAD-7 reçinesi küçük bir beherde süspansiyon haline getirilerek bir huni yardımıyla Şekil 4.3'te görülen mini kolona dolduruldu. Kolonun üst kısmında ve hunide kalan reçine distile su ile kolona aktarıldı. Reçinede bulunabilecek yabancı iyonları uzaklaştırmak için reçine sırasıyla, 10 mL, asetonla 1 molL⁻¹ HNO₃, distile su ile yıkandı.

4.2.2 Amberlite XAD-7 yüklü kolon ile önderiştirme

Zn 10 µg, Cu ve Ni 20 µg olacak şekilde stok çözeltilerden çekilerek bir behere aktarılmıştır. Bu çözeltiler zenginleştirme yönteminin optimizasyonunda uygun tampon ve ligant eklenerek kullanılmıştır. Örnek hacimleri 25-200 mL arasında incelenmiştir. Buna göre derişim aralığı 0.8-0.1 µg/mL aralığında değişmektedir. Örnek haciminin etkisi dışındaki değişkenleri incelenirken model çözelti hacmi 25 mL olarak alındı.

Metal iyonlarının, şelatları halinde reçinede en iyi tutunduğu pH'nın belirlenmesi için, 2-10 pH aralığında hazırlanan model çözeltilerden geri kazanma değerleri hesaplandı. Bunun için önce model çözeltinin pH'sı istenilen pH'ya tamponlandı. 0.0125 molL⁻¹ 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol çözeltisinden 1.0 mL ilave edilerek metal iyonlarının şelatları hazırlandı. Kolon, çalışan 25mL'lik model çözeltiye uygun kör çözeltinin 10 mL ile (kör çözelti; çalışılan pH'da analit içermeyen, saf su ile hazırlanan tampon çözeltidir) şartlandırıldıktan sonra kullanıldı. Sonra kolondan, şelatları içeren model çözelti geçirildi. Kolonda reçine yüzeyinde alıkonan analitler, 10 mL saf asetonla elüe edilip, effluent kuruluğa yakın uçurulur ve kalıntı 1 molL⁻¹ HNO₃ ile 1-10 mL'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltideki metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Her elüasyon işleminden sonra kolonun temizlenmesi için 5 mL 2 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisi geçirildi. Kolon her kullanımda önce saf su daha sonra tampon çözelti ile şartlandırıldı.

4.3 Su Analizleri

Bu tez çalışmasında üç farklı örnek analizi yapıldı. Bunlar çeşme suyu (Pamukkale Üniversitesi Laboratuvarı), atık su (Denizli Atık Su Toplama Merkezi) ve Kekik suyudur. Her üç örnek kullanılmadan önce 0.45µm selüloz asetat membrandan

vakum altında filtre edilerek, pH 6'ya tamponlandı. Kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

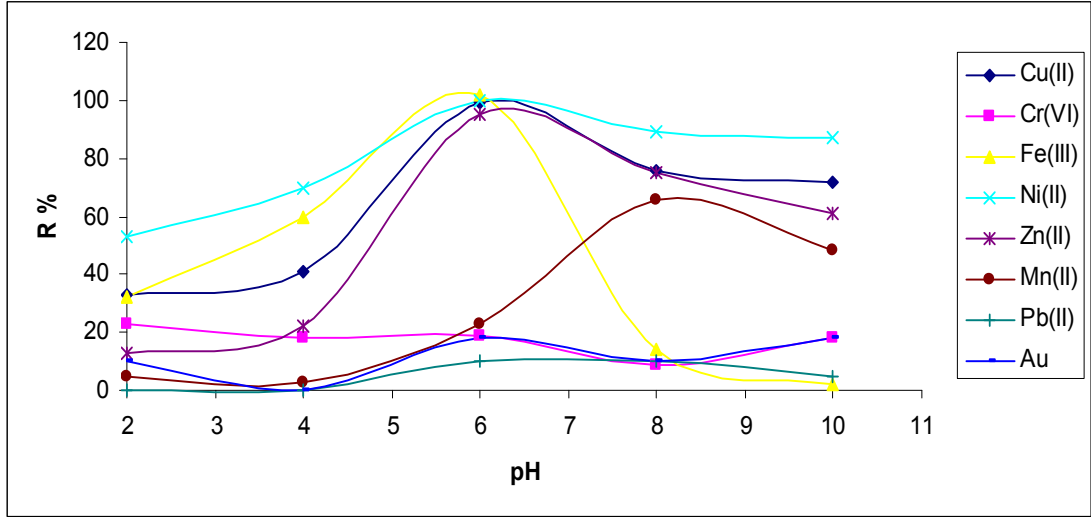
4.4 DeneYler ve Sonuçları

Model özeltelerde bulunan Zn, Cu, Ni elementlerinin tayini için Amberlite XAD-7 reçinesi ile dolgulu kolonda zenginleştirme (n deriştirme) işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, reçine tanecik boyutu, çözelti pH'sı, örnek hacmi, eluent türü ve hacmi, ligant hacmi, akış hızı parametreleri yönünden optimize edildi.

4.4.1 pH etkisi

Önderiştirme prosedürünü etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH, sulu znen metal komplekslerinin oluşum pH'ları ile yakından ilgilidir. Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Mn, Au ve Fe iyonlarının geri kazanımlarında pH'sının etkileri uygun tampon zltileri kullanılarak incelendi. Bu amaçla, pH değeri 2-10 arasında olan tampon zltiler hazırlandı. pH 4, 5, 6 için CH₃COOH/CH₃COONH₄ tamponu, pH 8, 9, 10 için NH₃/NH₄Cl tamponu, pH 7 için H₂PO₄⁻/ NaHPO₄⁻ tamponu kullanıldı. Tampon zltisinin hacmi analit iyonlarının alıkonmalarını etkilemedi. Kantitatif geri alma değerleri, amonyumasetat/asetik asit kullanılarak pH 6' da Zn (II), Cu (II), Fe(III) ve Ni (II)'nin 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol ile kompleksi şeklinde elde edildi.

Zn 10 µg (0.4 µg/mL), Fe 40 µg (1.6 µg/mL), Cu ve Ni 20 µg (0.8 µg/mL) içeren 25 mL'lik sulu model zltiler hazırlandı. zlti pH 6'ya tamponlandı ve bu zltiye 1 mL 0.0125 molL⁻¹ PAR zltisi konuldu. Model zltiler Amberlite XAD-7 yüklü kolondan akış oranı 3.1 mLdk⁻¹ olacak şekilde geçirildi. Sonra, metal şelatları 10 mL aseton geçirilerek desorbe edildi. Aseton, elektrikli ısıtıcıda effluent kuruluğa yakın uçurulup ve kalıntı 1 molL⁻¹ HNO₃ ile 1-10 mL'ye tamamlandı. Her bir pH'da  paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri  paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Ligant yardımıyla analitlerin geri kazanılmasına pH'nin etkisi (n=4)

Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi Zn, Ni, Fe ve Cu ligant yardımıyla pH 6'da kantitatif olarak tutunmaktadır.

4.4.2 Ligant hacminin etkisi

Elementlerin geri kazanma verimine 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol (PAR) hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla, ligant hacmi 0 ile 2 mL arasında değiştirilerek kompleks oluşturuldu. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi geri kazanma değerleri Zn, Cu, Fe ve Cu için ligant hacminin 1 mL'sinde %95'in üzerindedir. Geri alımlar PAR'sız çalışmalarda kantitatif değildi. Yetersiz ligant derişimleri yüzünden 0.5 mL'in altında ve %95'in altında geri alındı. 1.5 ml'nin üzerindeki PAR'da geri alımlar Amberlite XAD-7'de adsorpsiyon için PAR ve PAR şelatları arasında yarışma nedeniyle kantitatif değildi. Bu yüzden, $1.25 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ PAR çözeltisi veya ligant hacminin 1 mL'si tüm çalışmalarda kullanıldı.

Tablo 4.1: Geri kazanma verimine ligant hacminin etkisi. (N=3).

Ligant Hacmi	% Geri Kazanma								
	PAR (mL)	Cu	Cr(VI)	Fe(III)	Ni	Zn	Mn	Pb	Au(III)
0.0		33	20	17	16	11	6	-	33
0.5		41	18	100	100	57	-	-	21
1.0		99	15	95	102	95	-	-	17
1.5		76	18	70	89	57	-	8	12
2.0		72	9	51	76	68	-	12	17

4.4.3 Örnek hacminin etkisi

Geliştirilmesi düşünülen yöntemin çok düşük derişimli analitlerin tayinine uygulanabilmesi için çözelti hacminin büyük, elüent hacminin küçük olması gerekir. Çünkü amaç büyük deriştirme faktörü elde etmektir. Zn, Cu, Ni, elementlerinin geri kazanılmasına çözelti hacminin etkisi incelendi ve bu amaçla 25-200 mL aralığında olan model çözeltilerin her biri pH 6'ya tamponlanarak deriştirme işlemleri ligant ilave edilerek gerçekleştirildi (Tablo 4.2). Model çözeltilerdeki analit miktarları örnek deneylerdeki gibi sabit alındı. Eluent olarak aseton kullanıldı. Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi, Ni ve Zn metal iyonları 200 mL, Cu 100 mL, Fe için 50 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanılmaktadır.

Tablo 4.2: Analitlerin geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi. (N=3).

Hacim (mL)	% Geri Kazanma			
	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Ni (II)
25	102	90	89	94
50	103	100	92	96
100	99	77	91	92
200	103	70	76	92

4.4.4 Elüent türünün etkisi

Analitlerin Amberlite XAD-7 reçinesinden geri kazanılmasına elüent türünün etkisini incelemek amacıyla aseton, 2 molL⁻¹ HNO₃, 1 molL⁻¹ HNO₃, 0.5 molL⁻¹ HNO₃, asetonunda 1 molL⁻¹ HNO₃, 1 molL⁻¹ HCl, 2 molL⁻¹ HCl, 0.1 molL⁻¹ EDTA, 0.05 mol L⁻¹ EDTA, 0.01 molL⁻¹ EDTA çözeltileri metal iyonlarının desorpsiyonu için eluasyon çözeltisi olarak kullanıldı. pH 6'ya tamponlanan metal çözeltilisine 0.0125 molL⁻¹'lik ligant çözeltisinden 1 mL ilave edilerek şelatları oluşturuldu ve kolondan geçirildi. Kolonda metal şelatları halinde tutunan iyonlar, yukarıda adı geçen elüasyon çözeltilerinin 10 mL'si ile her biri ayrı ayrı elüe edildi. Her çalışma üç paralel yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 : Amberlite XAD- 7 kolonunda metal iyonlarının geri alımlarında farklı elüentlerin etkisi. (N=3).

Elüent Tipi	% Geri Kazanma			
	Fe (III)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)
Aseton	89	97	96	94
Asetonda 1M HNO ₃	89	98	94	92
0.5 M HNO ₃	49	92	94	91
1M HNO ₃	71	100	100	105
2M HNO ₃	88	103	96	109
1M HCl	80	41	65	91
2M HCl	78	61	67	91
0.01 M EDTA	7	10	32	31
0.05 M EDTA	17	15	85	95
0.1 M EDTA	28	32	66	78

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi, 1 ve 2 mol L⁻¹ HNO₃, asetonda 1 mol L⁻¹ HNO₃ ve aseton elüent olarak uygundur. Ancak, kolay buharlaştırılabilirliği nedeniyle aseton elüent olarak seçildi. Daha sonraki çalışmalarda eluent olarak aseton kullanıldı.

4.4.5 Elüent hacminin etkisi

Çalışmalar sonucunda geri kazanımın kantitatif olduğu en uygun eluent saf aseton olduğu tespit edildikten sonra 2, 4, 6, 8, 10 mL'lik saf aseton ile kolonda tutunan metal iyonları elue edildi. Her çalışma üç paralel yapıldı. Kantitatif geri kazanma değerleri 10 mL elüent hacmiyle elde edildi. (Tablo 4.4).

Tablo 4.4: Analitlerin geri kazanılmasına elüent (aseton) hacminin etkisi. (N=3).

Elüent Hacmi (mL)	% Geri Kazanma			
	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Ni (II)
2	94	44	79	82
4	93	73	85	97
6	91	56	92	100
8	95	52	87	103
10	99	45	100	95

Geliştirilen yöntemde demir analizi için incelenen analitik parametrelerden pH, ligant miktar taramasında, matriks iyon etkisinde ve örnek hacim taramasında (50 mL'ye kadar) kantitatif geri kazanma sağlanırken, uygun elüent tipi ve elüent hacmi taramasında kantitatif geri kazanma sağlanamamıştır. Ayrıca yöntemi doğrulamak

için yapılan analizlerden biri olan BCR 715 atık su analizinde; demirin yüksek bağlı hataya sahip olması nedeniyle, geliştirilen prosedürün demir analizi için çalışmadığı görüldü ve demir analizinden vazgeçilmiştir.

4.4.6 Örnek çözeltisi ve elüent akış hızlarının etkisi

Bu çalışmada, elüent akış hızları yerçekimi etkisi ile sağlanmış olup saf aseton için en yüksek akış hızı olarak 3 mL/dakikaya ulaşılabildiği görülmüştür. Elüe edici çözeltiler yer çekimi ile sağlanan en yüksek akış hızlarında kolonlardan geçirilmiştir. Örnek hacmi için akış hızı 3.1 mL/dakika olarak bulundu.

4.4.7 Matriks bileşenlerinin etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katyonlarının, bazı anyonların (Cl^- ve CO_3^{2-}) zenginleştirme işlemi uygulanacak metal iyonlarının reçinede tutunmasına etkileri incelendi. Zn 10 μg , Cu ve Ni 20 μg olacak şekilde stok çözeltilerden çekilerek behere aktarıldı. 10 mL model çözelti içerisinde artan derişimlerde matriks bileşenler ilave edildi, çözelti pH'sı 6'ya tamponlanarak 0.0125 molL⁻¹'lik ligant çözeltisinden 1 mL eklendi, 10mL'lik model çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler kolondan geçirildi, tutunan metaller saf aseton'un 10 mL'si ile elüe edildi. Aseton elektrikli ısıtıcıda uçurulduktan sonra 1 molL⁻¹ HNO₃ ile 10 mL'ye tamamlandı ve AAS'de tayinleri yapıldı. Yöntemin tolere edebildiği değerler, 10 mL model çözelti içerisinde, Na⁺ için 20 000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, K⁺ için 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Mg²⁺ için 300 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Ca²⁺ için 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Cl⁻ için 20 000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve CO₃²⁻ için 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulundu. Sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Analitlerin geri kazanılmasına matriks iyon etkisi. (N=3).

İyon	Eklenen	Tolere Edilebilir Derişim (mgL ⁻¹)
Na ⁺	NaCl	20000
K ⁺	KNO ₃	500
	KCl	500
Mg ⁺²	MgNO ₃	300
	MgCl ₂	300
Ca ⁺²	Ca(NO ₃) ₂	200
	NaCl	20000
CO ₃ ⁻²	K ₂ CO ₃	500
	Na ₂ CO ₃	500

Tablo 4.5'te görüldüğü gibi, maksimum tolere edilebilir matriks iyon derişimleri, analitlerin Amberlite XAD-7 dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde bozucu etki göstermemiştir. Bu sonuçlara göre, geliştirilen yöntemin içme suyu, kaynak suyu, atık su gibi çeşitli su örneklerine uygulanabileceği görülmüştür.

4.5 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntemin analitik değerlendirilmesi aşağıda verilen bazı analitik ölçütler yönünden yapılmıştır.

Önderiştirme yapılmadan, Cu, Ni ve Zn, 0.00-5.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında çalışıldı. Cu, Ni ve Zn için sırasıyla $A=0.0178 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}]+2.4250 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9989$), $A=0.0135 \times C [\text{Ni}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 7.503 \times 10^{-3}$ ($r=0.9828$) ve $A=0.0604 \times C [\text{Zn}, \mu\text{g mL}^{-1}]+2.0000 \times 10^{-3}$ ($r=0.9910$) kalibrasyon doğrularına ait eşitlikler elde edildi. Denklemlerde 'A' absorbans 'C' derişimdir.

Katı faz ekstraksiyon/önderiştirme metodu, mikroenjeksiyon tekniğiyle birleştirilmiş Alevli AAS' de 0.00-0.07 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyon aralıklarında Cu, Ni ve Zn için kalibrasyon eşitlikleri türetildi. Bunlar Cu için, $A=2.1948 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}]+ 5.34 \times 10^{-3}$ ($r=0.9882$), Ni için $A=2.6789 \times C [\text{Ni}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 8.0359 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9874$) ve Zn için $A=12.16 \times C [\text{Zn}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 3.50 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9992$) şeklinde bulundu. Deneysel zenginleştirme faktörü, kalibrasyon eşitliklerinin doğruluklarının oranlarından hesaplandı ve Cu, Ni ve Zn için; 123, 198 ve 201 olarak hesaplandı. (Tablo 4.6). Teorik olarak zenginleştirme faktörü, örnek hacminin son hacme oranıyla hesaplandı ve Cu, Ni ve Zn için; 100, 200 ve 200 olarak hesaplandı. Deneysel deriştirme faktörlerinin bağıl hataları sırasıyla Cu için % 23, Ni için %1 ve Zn için %0,5 olarak hesaplandı.

Tablo 4.6: Zn, Cu ve Ni için zenginleştirme faktörleri. (N=3).

Zenginleştirme Faktörleri	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)
Deneysel			
(Deriştirmeli Kalibrasyon Duyarlılığı/ Deriştirmesiz Kalibrasyon Duyarlılığı)	123	204	201
Teorik			
(Örnek Hacmi/ Son Hacim)	100	200	200

Önerilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans maddesi yani BCR 715 atık su-SRM’de Cu, Ni ve Zn’ nin tayini ile belirlenmeye çalışıldı. BCR 715 atık su-SRM’in içeriği Cu için, $0.90 \mu\text{gL}^{-1}$, Ni için $1.20 \mu\text{gL}^{-1}$ ve Zn için $4.00 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirtilmektedir. BCR 715’te Cu, Ni ve Zn içeriğinin tayininde önerilen prosedür kullanılarak; Cu için 0.89 ± 0.05 (ortalama $\pm t s/\sqrt{n}$, $n=4$). Ni için 1.11 ± 0.03 (ortalama $\pm t s/\sqrt{n}$, $n=4$). Zn için 3.7 ± 0.1 (ortalama $\pm t s/\sqrt{n}$, $n=4$) olarak bulundu. Student’in t-testi, atık suda Cu, Ni ve Zn için sertifikalı değerler ve deneysel sonuçlar arasında 0.05 güven düzeyinde önemli bir fark olmadığını gösterdi. Bağıl hata (%); Cu için bağıl hata -1.1, Ni ve Zn için -7.50 olarak hesaplandı. (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: SRM olarak BCR-715 atık su analizi. (N=3).

Analit	Derişim, $\text{mg L}^{-1} \bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$		Bağıl Hata,%
	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	
Ni	1.20 ± 0.09	1.11 ± 0.03	- 7.5
Zn	4.00 ± 0.40	3.70 ± 0.10	- 7.5
Cu	0.90 ± 0.14	0.89 ± 0.05	- 1.1

Tablo 4.7’de elde edilen sonuçlara göre, referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağıl hata Cu, Ni ve Zn için sırasıyla -1.1, -7.50 ve -7.50 olarak bulundu.

Yöntemin gözlenebilme sınırı tayininde 10 paralel kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 3 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) için gözlenebilme sınırları sırasıyla; 2.71, 5.79 ve $1.27 \mu\text{g/L}$ olarak bulundu. Tayin sınırı ise 10 paralel kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 10 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir. Tablo 4.8’de verilen ‘‘GS’’ gözlenebilme sınırı, ‘‘TS’’ tayin sınırıdır.

Tablo 4.8: Zn, Cu ve Ni için GS ve TS Değerleri. (N=10).

Tayin tekniği*	Değişken	Zn (II)	Cu (II)	Ni (II)
Mikroenjeksiyon ile örnekleme	GS (µg/L)	2.71	5.79	1.27
Sürekli örnekleme		1.23	5.42	1.18
Mikroenjeksiyon ile örnekleme	TS (µg/L)	4.46	9.22	2.61
Sürekli örnekleme		2.16	10.90	2.58

*Mikroenjeksiyon tekniği ile tayin için deriştirme sonrası hacim : 1.0 mL.
Sürekli örnekleme ile tayin için deriştirme sonrası hacim : 10.0 mL

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, ligant hacmi, elüe edici çözeltinin türü ve hacmi, çözelti hacmi) Amberlite XAD-7 dolgulu kolon ile sulu ortamdan Zn, Cu ve Ni için geri kazanma verimleri ve geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, belirlenen en uygun deney şartlarında Zn, Cu ve Ni için 7 ölçüm yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı (Tablo 4.9). Bağıl standart sapma (standart sapma geri kazanma değerlerinin ortalamasına bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplandı), farklı günlerde yedi (7) model çözeltiye yöntemin uygulanmasıyla hesaplandı ve Zn için %3.2, Cu için %1.2, Ni için %2.7 olarak bulundu (Tablo 4.9).

Tablo 4.9: Zn, Cu ve Ni için ortalama geri kazanma değerleri ve ortalama değerlerin kesinliği. (N=7)

Analit	% Geri Kazanma, $x \pm ts/\sqrt{n}$	Bağıl Standart Sapma (s/x)
Zn	97 ± 3	0.032
Cu	99 ± 1	0.012
Ni	97 ± 2	0.027

*N: Ölçüm sayısı P:0,95 (%95 güven seviyesinde)

Tablodan görüldüğü gibi, Zn, Cu ve Ni kantitatif olarak geri geri kazanılmaktadır. Bunlara ilişkin bağıl standart sapma değerleri Zn için % 0.3; Cu için % 0.1 ve Ni için % 0.3 olarak elde edildi. Üç element için geri kazanma değeri kantitatif ve çok iyi bir kesinliğe sahiptir.

4.6 Analitik Uygulama

Geliştirilen önderiştirme yöntemi atık su, musluk suyu ve kekik suyu örneklerindeki bakır, nikel ve çinko içeriklerinin belirlenmesinde kullanıldı. Bu örneklerin analiz sonuçlarının doğruluğu için standart ekleme analizi de yapıldı. Musluk suyu, Pamukkale Üniversitesi'ndeki Analitik Kimya Araştırma laboratuvarından alındı ve 0.45µm selüloz asetat membrandan (Millipore, Bedford, MA, USA) geçirilerek hemen analiz edildi. Atık su numunesi, Denizli'deki bir atık su arıtma tesisinden alınmıştır. Kekik suyu örneği de, Denizli'deki herhangi bir süpermarketten alınmıştır. Hem atık su hemde kekik suyu örnekleri laboratuvara bir saat içinde getirilmiş ve 0.45µm selüloz asetat membrandan geçirilerek süzüldü. Süzülen su örnekleri, belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirildi.

Tablo 4.10 : Standard ekleme yapılan su örneklerinde bakır, nikel ve çinko'nun geri kazanımları. (N=3).

Örnek	Cu			Ni			Zn		
	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanma (%)	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanma (%)	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanma (%)
Muskuk Suyu	0.00	0.96		0.00	1.00		0.00	8.00	
	1.00	1.88	92	1.00	2.02	102	0.50	12.80	96
	2.00	2.94	99	2.00	3.04	102	1.00	18.40	104
	4.00	4.88	98	5.00	5.72	94	2.00	27.80	99
Atık Su	0.00	0.72		0.00	0.70		0.00	1.80	
	0.75	1.47	100	0.80	1.44	98	0.38	2.88	96
	1.50	2.20	99	1.50	2.20	100	0.75	4.14	102
	3.00	3.70	100	3.80	4.27	96	1.50	6.26	99
Kekik Suyu	0.00	1.17		0.00	0.62		0.00	0.33	
	0.75	1.92	100	0.80	1.34	96	0.25	0.69	96
	1,50	2.67	100	1.50	2.02	94	0.50	1.04	94
	3.00	4.05	96	3.80	4.29	98	1.00	1.76	95

Tablo 4.10'daki sonuçlardan, gerçek örneklerde de kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. %92 ile 104 arasındaki geri kazanımlar, önerilen prosedürün çalışılan matriks etkilerinden fazla etkilenmediğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasında analiz edilen numuneler aynı zamanda karşılaştırma yöntemi olarak bir birlikte çöktürme ile yöntemiyle de analiz edildi. [52]. Her iki yöntemle elde edilen sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: Bu çalışmada önerilen SPE ile birlikte çöktürme yöntemi ile yapılan analiz sonuçları.

Numune	Analitler	Birlikte Çöktürme (N=4) [52]	Katı Faz Özütleme (N=8)	% Bağlı hata
Atık Su	Cu	0.53±0.10	0.50±0.03	+5.7
	Ni	0.44±0.06	0.46±0.02	- 4.5
	Zn	-	0.41±0.02	-
Musluk Suyu	Cu	0.49±0.06	0.49±0.02	-
	Ni	0.47±0.06	0.51±0.04	- 8.5
	Zn	-	0.39±0.01	-
Kekik Suyu	Cu	0.72±0.06	0.79±0.02	- 9.7
	Ni	0.40±0.08	0.37±0.03	+7.5
	Zn	-	0.20±0.01	-

-Çalışılmadı N= Ölçüm Sayısı

Tablo 4.11'e göre, iki yöntemin karşılaştırılmasında %95 güven düzeyinde, Cu ve Ni elementlerinin, iki yöntemle bulunan derişimleri arasında önemli fark olmadığı görülmüştür.

Kolonlarda adsorban olarak kullanılan XAD-7'nin verimlilik süresi, adsorbannın tekrar tekrar kullanılmasından dolayı elementlerin geri kazanma verimindeki değişimler izlenerek araştırıldı. Yaklaşık 300 deriştirme işlemi uygulanmasına rağmen geri kazanma değerlerinde bir değişiklik gözlenmedi. Yapılan çalışma süresince kolona yerleştirilen XAD-7 reçinesi değiştirilmeksizin kullanıldı.

4.7 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem son zamanlarda anyon değiştirici adsorbanlar kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile karşılaştırıldı ve karşılaştırma sonuçları Tablo 4.12’de görülmektedir.

Tablo 4.12: Geliştirilen yöntemin son zamanlardaki çalışmalarla karşılaştırılması

Ekstraktif Sistem	Çalışılan Metaller	pH	Elüent	ZF	GS (μgL^{-1})	BSS (%)	Referans lar
Amberlite XAD-2000 /8-hidroksikinolin	Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Ni	6.0 (Mn için 8.0)	Asetonda 1 molL^{-1} HNO_3	100	0.3-2.2	< 6	[53]
Modifiyeli natrolitzeolit/2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	Cu, Zn	8.5	2 molL^{-1} HNO_3	160	0.006-0.03	1.2-1.3	[54]
Amberlite XAD-7/Sodyumbispiridin-1,1’-karbotetratiyot	Pb, Ni, Cu, Mn	-	1 molL^{-1} HNO_3	50	2.8-3.2	< 10	[55]
XAD-4/1-(2-Piridilazo)2-naftol	Cu, Cd, Mn, Cr, Ni	2-10	1 molL^{-1} HCl	200	0.16-0.45	10	[56]
Amberlite XAD-7/ PAR	Cu	5.5-6.5	derişik HNO_3	30	0.09	9	[57]
Aktif arbon/amonyum pirolidin ditiyokarbamat	Cu, Ni, Pb, Fe	4-8	HNO_3	100	-	0.6-5.5	[58]
Chromosorb 108/bathocuproinedi sülfonik	Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn	-	-	80	-	0.1-17	[59]
Amberlite XAD-4/di-2-piridilketon tiyosemikarbazon	Co, Ni, Fe, Cu	6.0	Asetonda 1 molL^{-1} HNO_3	200	30-50	2	[60]
Amberlite XAD-4/DDTC	Cd, Co, Fe, Cu, Ni, Bi	6.0	Aseton	-	2.0-23.0	< 9	[61]
Amberlite XAD-7/ PAR	Cu, Ni, Zn	6.0	Aseton	200	1.2-5.4	1.2-3.2	Bu çalışma

*ZF: Zenginleştirme faktörü *GS: Gözlenebilme sınırı

Tablo 4.12’de görüldüğü gibi, Amberlite XAD-7 reçinesi kullanılarak geliştirilen yöntemde çok iyi zenginleştirme faktörüne sahip olmakla birlikte, bazı çalışmalara

göre daha iyi gözlenebilme sınırına sahip olduğu görülmektedir. Bir çok katı faz ekstraksiyon sistemindeki çalışmalara bakıldığında geliştirilen yöntemin daha düşük bağıl standart sapma değerlerine sahip olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Eser metal iyonlarının tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, tayin tekniğine göre daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilirliği ve matriks bileşenlerden analitin etkin ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla, katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, elektrokimyasal biriktirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi sıkça başvurulmuş teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden, katı faz ekstraksiyonu yöntemi, katı fazın kolay yenilenmesi, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi, adsorbenin tekrarlanabilir kullanımı gibi avantajlarından dolayı genellikle tercih edilir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, çevresel sulu örneklerde bulunan çok düşük derişimlerdeki analitlerin zenginleştirilmesi için katı faz özütleme yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, Amberlite XAD-7 reçinesi dolgulu kolonda analitlerin 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol (PAR) ile oluşturduğu şelatlarının alıkonması sağlandı. Yöntemin tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüm yapıldı. Yöntemin uygulaması atık su, musluk suyu, kekik suyu örnekleri ve sertifikalı referans standart madde (BCR-715 atık su) örneklerinde gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

Amaçlanan katı faz ekstraksiyonunun optimizasyon için yapılan deneylerde örnek pH'sı, ligant konsantrasyonu, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı. İlk olarak model çözeltide bulunan analitlerin geri kazanılmasına pH etkisi incelendi. Model çözelti pH'ı çeşitli tampon çözeltiler kullanılarak pH 2-10 aralığında ayarlanarak, eser düzeydeki elementlerin geri kazanma verimleri incelendi. Zn (II), Cu (II), Fe(III) ve Ni (II) metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı ($R > \%95$) için en iyi pH'ın 6 olduğu bulundu.

Katı faz ekstraksiyonu dolgulu kolonda analitlerin tutunmasına, ligant olarak PAR miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla, ligant ilaveli (PAR) ve ligant ilavesiz olarak model çözeltilerin pH'sı 6'ya amonyumasetat-asetik asit tamponuyla ayarlandı. Geri kazanma değerleri Zn, Cu, Fe ve Cu için %95'in üzerindedir. PAR'sız çalışmalarda geri kazanımlar kantitatif değildi. Optimum ligant hacmi; $1.25 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ PAR çözeltisinin 1.0 mL'si çalışma boyunca kullanıldı.

Çinko, bakır, nikel ve demir iyonlarının geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi incelendi ve bu amaçla 25-200 mL aralığında olan model çözeltilerin herbiri pH 6'ya tamponlanarak deriştirme işlemi ligant ilave edilerek gerçekleştirildi. Model çözeltilerdeki analit miktarları örnek deneylerdeki gibi sabit alındı. Eluent olarak aseton kullanıldı. Ni ve Zn metal iyonları 200 mL, Cu 100 mL, Fe için 50 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanılmaktadır.

Amberlite XAD-7 dolgulu kolonda çinko, nikel, bakır ve demir iyonlarının kantitatif geri kazanımında elüent türü ve hacminin etkisi incelendi. 1.0 ve 2.0 molL^{-1} HNO_3 , asetonunda 1 molL^{-1} HNO_3 ve asetonun kantitatif geri kazanım sağladığı anlaşıldı. Bu elüentler arasında kolay ve hızlı buharlaştırılabilirliği nedeniyle aseton, elüent olarak seçildi. Deneysel çalışmalar sonucunda geri kazanımın kantitatif olduğu en uygun elüent aseton olduğu tespit edildikten sonra 2, 4, 6, 8, 10 mL'lik artan aseton hacimlerinde kolonda tutunan metal iyonları elue edildi. Her çalışma üç paralel yapıldı. Kantitatif geri kazanma değerleri 10 mL elüent hacmiyle edildi.

Geliştirilen yöntemde demir analizi için incelenen analitik parametrelerden pH, ligant hacmi taramasında, matriks iyon etkisinde ve örnek hacim taramasında (50.0 mL'ye kadar) kantitatif geri kazanma sağlanırken, uygun elüent tipi ve elüent hacmi taramasında kantitatif geri kazanma sağlanamamıştır. Ayrıca yöntemi doğrulamak için yapılan analizlerden biri olan BCR 715 atık su analizinde; demirin yüksek bağlı hataya sahip olması nedeniyle, geliştirilen prosedürün demir analizi için çalışmadığı görüldü ve demir analizinden vazgeçilmiştir.

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationlarının, bazı anyonların (Cl^- ve CO_3^{2-}) zenginleştirme işlemi

uygulanacak metal iyonlarının reçinede tutunmasına etkileri incelendi. Yöntemin tolere edebildiği değerler, 10 mL model çözelti içerisinde, Na⁺ için 20 000 µgmL⁻¹, K⁺ için 500 µg mL⁻¹, Mg²⁺ için 300 µg mL⁻¹, Ca²⁺ için 200 µg mL⁻¹, Cl⁻ için 20 000 µg mL⁻¹ ve CO₃⁻² için 500 µg mL⁻¹ olarak bulundu.

Buraya kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen bulguların ışığında yöntem istatistiksel olarak incelenmiştir. Kantitatif geri kazanılan bakır, nikel ve çinko için ortalama geri kazanma değerleri % 97-99, bağıl standart sapmaları ise %1.2-3.2 aralığında değişmektedir. Gözlenebilme sınırları çinko bakır ve nikel için sırasıyla; 2.71, 5.79 ve 1.27 µg/L olarak bulundu. Tayin sınırı ise 10 paralel kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 10 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü. Çinko, bakır ve nikel için 4.46, 9.22, 2.61 µg/L olarak bulundu.

Optimum şartlar belirlendikten sonra bakır, nikel ve çinko eser elementleri için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları çizildi. Bu amaçla kalibrasyon standartlarının doğrudan ölçülmesiyle 0.00-5.0 µgmL⁻¹ konsantrasyon aralığında kalibrasyon eşitlikleri elde edildi. Cu, Ni ve Zn için sırasıyla $A=0.0178 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 2.4250 \times 10^{-3}$ ($r=0.9989$), $A=0.0135 \times C [\text{Ni}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 7.503 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9828$) ve $A=0.0604 \times C [\text{Zn}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 2.0000 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9910$) kalibrasyon doğrularına ait eşitlikler elde edildi. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanarak 0.00-0.07 µg L⁻¹ konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon eşitliği oluşturuldu. Cu, Ni ve Zn için kalibrasyon eşitlikleri ; Cu için, $A=2.1948 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 5.34 \times 10^{-3}$ ($r=0.9882$), Ni için $A=2.6789 \times C [\text{Ni}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 8.0359 \times 10^{-3}$ ($r=0.9874$) ve Zn için $A=12.16 \times C [\text{Zn}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 3.50 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9992$) şeklinde bulundu.

Zenginleştirme faktörü hem teorik hem deneysel olarak hesaplandı. Deneysel olarak bulunan zenginleştirme faktörü; Cu, Ni ve Zn için; 123, 198 ve 201 olarak hesaplanırken, teorik olarak zenginleştirme faktörü; Cu, Ni ve Zn için; 100, 200 ve 200 olarak hesaplandı. Deneysel derişirme faktörlerinin bağıl hataları sırasıyla Cu için % 23, Ni için %1 ve Zn için % 0.5 olarak hesaplandı.

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemiyle atık su, musluk suyu ve kekik suyu örneklerindeki bakır, nikel ve çinko içeriklerinin tayininde kullanıldı. Bu örneklerin analiz sonuçlarının doğruluğu için standart ekleme analizi de yapıldı. Atık suda Cu; 0.50 µg/L, Ni; 0.46 µg/L, Zn; 0.41 µg/L olarak bulundu. Musluk suyunda Cu; 0.49 µg/L, Ni; 0.51 µg/L, Zn; 0.39 µg/L olarak bulundu. Kekik suyunda Cu; 0.79 µg/L, Ni; 0.37 µg/L, Zn; 0.20 µg/L olarak bulundu. Bu tez çalışmasında analiz edilen numuneler aynı zamanda karşılaştırma yöntemi olarak bir birlikte çöktürme ile yöntemiyle de analiz edildi. İki yöntemin karşılaştırılmasında %95 güven düzeyinde, Cu ve Ni eser metal iyonlarının, iki yöntemle bulunan derişimleri arasında önemli fark olmadığı görülmüştür.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddedeki (BCR 715 atık su) bakır, nikel ve çinkonun tayini ile kontrol edildi. Referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Yüzde bağıl hata; Cu, Ni ve Zn için -1.1, -7.50 ve -7.50 olarak bulundu.

Kolonda adsorban olarak kullanılan XAD-7'nin verimlilik süresi, adsorbanın tekrar tekrar kullanılmasından dolayı elementlerin geri kazanma verimindeki değişmeler izlenerek araştırıldı. Yaklaşık 300 derişirme işlemi uygulanmasına rağmen geri kazanma değerlerinde bir değişiklik gözlenmedi.

Sonuç olarak, çinko, nikel ve bakır tayini için 4-(2-piridilazo)-Rezorsinol (PAR) ligantı kullanılarak Amberlite XAD-7 üzerinde zenginleştirme işlemi geliştirildi. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerindeki Zn(II), Cu(II) ve Ni(II)'nin zenginleştirilmesine ve alevli absorpsiyon spektrometresinde tayinine uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ozkutlu, F., 2008: Determination of cadmium and trace elements in some spices cultivated in Turkey, *Asian J. Chem.*, **20**, 1081–1088.
- [2] Karimi, H., and Ghaedi, M., 2008: Investigation of seasonal physical and chemical fluctuations of the Bouyer Ahmad springs, *Fresenius Environ. Bull.*, **17**, 2027–2033.
- [3] Kazi, T. G., Jalbani, N., Kazi, N., Jamali, M. K., Arain, M. B., Afridi, H. I., and Kandhro, A., and Pirzado, Z., 2008: Evaluation of toxic metals in blood and urine samples of chronic renal failure patients, before and after dialysis, *Renal Fail.*, **30**, 737–745.
- [4] Arce, S., Cerutti, S., Olsina, R., Gomez, M. R., Martinez, L. D., 2008: Trace element profile of a wild edible mushroom (*Suillus granulatus*), *J. AOAC Int.*, **91**, 853–857.
- [5] 1996 “Trace Elements In Human Nutrition and Health”, *World Health Organization*, Geneva.
- [6] Habashi, F., 1997. “Handbook of Extractive Metallurgy”, Vol. 2, *WILEY-VCH*, Germany.
- [7] Mertz, W., 1987: “Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition”, Vol. 1, *Academic Pres.*
- [8] Emre, M., 2000: “Nikelli Ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik Ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eylül
- [9]. “Nickel Compounds and Metallic Nickel”,
<http://ehp.niehs.nih.gov/roc/tenth/profiles/s118nick.pdf>
- [10] Rojas, F. S., Ojeda, C. B., and Pavón, J. M. C., 2004: On-line preconcentration of rhodium on an anionexchange resin loaded with 1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene thiocarbonyl-hydrazide and its determination in environmental samples, *Talanta*, **64**, 230–236.
- [11] Mohammad, A., Keiichiro, F., Hiroki, H., 1987: Electrochemical preconcentration of trace metals for simultaneous multielement determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry utilizing graphite-cup direct-insertion technique, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 715–721.
- [12] Safavi, A., Abdollahi, H., Hormozi Nezhad, M. R., Kamali, R., 2004: Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples, *Spectrochim. Acta Part A*, **60**, 2897–2901.
- [13] Hiraide, M., Ito, T., Baba, M., Kawaguchi, H., and Mizuike, A., 1980: Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **52**, 804–806.
- [14] Turker, A.R., Bag, H., Erdogan, B., 1997: Determination of iron and lead by

flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with sepiolite, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357 351.

- [15] **Bermejo-Barrera, P., Martinez-Alfonso, N., Bermejo-Barrera, A.**, 2001: Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 191-194.
- [16] **Namboothiri, K. K., Balasubramanian, N., and Ramakrishna, T. V.**, 1991: Spectrophotometric determination of thallium after its extraction as an ion-pair of the chloro-complex and pyronine G, *Talanta*, **38**, 945.
- [17] **Tokman, N., and Akman, S.**, 2004: Determination of bismuth and cadmium after solid-phase extraction with chromosorb-107 in a syringe, *Anal. Chim. Acta.*, **519**, 87-91.
- [18] **Yang, X. G., and Jackwerth, E.**, 1987: Untersuchungen Zur Adsorptiven Anreicherung von Elementspuren on Adsorberharzen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **327**, 179.
- [19] **Jackwerth, E., Yang, X. G., and Xu, C.**, 1989: Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334**, 514.
- [20] **Minczewki, J., Chwastowska, J., and Dybezyński, R.**, 1982: Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, *John Wiley and Sons*, New York
- [21] **Elçi, L.**, 2001. Eser Element Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi, Denizli
- [22] **Mizuike, A.**, 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, *Springer-Verlag*, Berlin
- [23] **Saraçoğlu, S., and Elçi, L.**, 2002: Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **452**, 77–83.
- [24] **Bagheri, H.**, 2004: On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta.*, **513**, 445–449.
- [25] **Pourreza, N., Su, Z. X., Hu, Z. H., Chang, X. J., and Yang, M.**, 2005: Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol, blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination, *Anal. Chim. Acta.*, **549**, 124–128.
- [26] **Ercan, B.**, 2006. Polipirolün Elektrokimyasal Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir
- [27] **Buke, B., Divrikli, U., Soylak, M., and Elci, L.**, 2009: On-Line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1298-1302.
- [28] **Fathi, S. A. M.**, 2009: Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 133–137.
- [29] **Monasterio, R. P., and Wuillod, R. G.**, 2009: Trace level determination of cadmium in wine by on-line preconcentration in a 5-Br-PADAP functionalized wool-packed microcolumn coupled to flame atomic

- absorption spectrometry, *Talanta*, **79**, 1484-1488.
- [30] Tuzen, M., Soylak, M., Çıtak, D., Ferreira, S., Korn, M., and Bezerra, A., 2009: A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1041-1045.
- [31] Buke, B., Divrikli, U., Soylak, M., and Elci, L., 2009: On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1298-1302.
- [32] Dindar, M., 2010: Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands, *J. Hazard. Mater.*, **179**, 289-294.
- [33] Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng S., and Liu, J., 2004: Preconcentration and Determination of Trace Elements with 2-Aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 by inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Talanta*, **62**, 209-215.
- [34] Venkatesh, G., and Singh, A. K., 2005: 2-{{[1-(3,4-Dihydroxyphenyl)methylidene] amino} Benzoic Acid immobilized Amberlite XAD-16 as Metal Extractant, *Talanta*, **67**, 187-194.
- [35] Tuzen, M., Soylak, M., Elci, L., (2005) Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108, *Anal. Chim. Acta.*, **548**, 101-108.
- [36] Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, N., Soylak, M., and Elci, L., 2007: Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *J. Hazard. Mater.*, **146**, 347-355.
- [37] Venkatesh, G., and Singh A. K., 2007: 4-{{[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl}-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: Preparation and applications as metal extractants, *Talanta*, **71**, 282-287.
- [38] Elçi, L., Divrikli, U., Soylak, M., and Akdogan, A., 2007: Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, **149**, 331-337.
- [39] Rajesh, N., and Manikandan, S., 2007: Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column, *Spectrochimica Acta Part A*, **71**, 334-347.
- [40] Sharman, R. K., and Pant, P., 2008: Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 295-301.
- [41] Wiramanaden, Cheryl, I. E., Cullen, J. T., Ross R. S., and Orians J. K., 2008: Cyanobacterial copper-binding ligands isolated from artificial seawater cultures, *Marine Chemistry*, **110**, 28-41.
- [42] Lemos, V. A., and Baliza, P. X., 2005: Amberlite XAD-2 Functionalized with 2-Aminothiophenol as Anew Sorbent for On-Line Preconcentration of Cadmium and Copper, *Talanta*, **67**, 564-570.
- [43] Memon, J. R., Memon, S. Q., Bhangar, M. I., and Khuhawar, M. Y 2008: Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, *J. Hazard.*

Mater., **163**, 511–516.

- [44] **Abdullah, M. A., Chiang L., and Nadeem M.**, 2008: Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal.*, **176**, 370-376.
- [45] **Ghaedi, M., Shabani, R., Shokrollahi, A., Montazerzohori, M., and Sahraiean, A.**, 2009: Preconcentration and separation of trace amount of copper (II) on N1,N2-bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine loaded on Sepabeads SP70, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 169–174.
- [46] **Ziyadanogullari, R., Dolak, I., Tegin, I., and Guzel,** 2009: R. Synthesis and Preconcentration of Amberlite XAD-4 Resin Modified by Dithioethylenediamine, *Asian J. of Chem.*, **21**, 165-175.
- [47] **Livkebabcı. A.**, 2007: N-benzoil-N-fenilhidroksilamin Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu ve Fe İyonlarının FAAS ile tayini, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 72s,
- [48] **Höl, A.**, 2005. İnorganik Arsenik Deriştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* , Denizli, 94s.
- [49] **Büyükbas, H.**, 2004: Amberlite XAD 1180-PAN Selat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- [50] **Cantle, J.E.**, 1982. Atomic Absorption Spectrometry, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam.
- [51] **Özcan, L.**, 2008. Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı, *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 112s.
- [52] **Gülmez, Ş.**, 2010: Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli,.
- [53] **Duran, C., Senturk, H. B., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Elci, L., Soylak, M., Tufekci, M., and Uygur, Y.**, 2007: Determination of some trace metals in environmental samples by flame AAS following solid-phase extraction with Amberlite XAD-2000 resin after complexing with 8-hydroxyquinoline, *Chin. J. Chem.*, **162**, 292-299.
- [54] **Mostafavi, A., Afzalı, D., Taher, M. A.**, 2006: Atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of copper and zinc after simultaneous solid-phase extraction and preconcentration onto modified natrolite zeolite, *Anal. Sci.*, **22**, 849-853.
- [55] **Rekha, D., Suvardhan, K., Kumar, J.D., Subramanyam, P., Reddy Prasad, P., Lingappa, Y., and Chiranjeevi, P.**, 2007: Solid phase extraction method for the determination of lead, nickel, copper and manganese by flame atomic absorption spectrometry using sodium bis(piperidine-1,1'-carbotetrathioate (Na-BPCTT) in water samples, *J. Hazard. Mater.*, **146**, 131-136.
- [56] **Tuzen, M., Narin, I., Soylak, M., and Elci, L.**, 2004: XAD-4/PAN solid phase system for atomic absorption spectrophotometric determination of some trace metals in environmental samples. *Anal. Lett.*, **37**, 473–489.
- [57] **İnce, M., Kaplan, O., and Yaman, M.**, 2008: Solid-phase extraction and preconcentration of copper in mineral waters with 4-(2-pyridylazo)

- resorcinol-loaded amberlite XAD-7 and flame atomic absorption spectrometry, *Water Environ. Res.*, **80**, 2104-2110.
- [58] **Soylak, M., Elci, L., and Dogan, M.**, 1996: Determination of some trace metal impurities in refined and unrefined salts after preconcentration onto activated carbon, *Fresenius Environ. Bull.*, **5**, 148-155.
- [59] **Lin, Y. S., Tsai, P. J., Wang, M. F., Chen, Y. C.**, 2005: Affinity capture using vancomycin-bound magnetic nanoparticles for the MALDI-MS analysis of bacteria, *Anal. Chem.*, **77**, 1753-1760.
- [60] **Aşçı, B., Alpdogan, G., and Sungur, S.**, 2006: Preconcentration of some trace metal ions from drinking and tap water samples by sorption on Amberlite XAD-4 after complexation with di-2-pyridyl ketone thiosemicarbazone, *Anal. Lett.*, **39**, 997-1007.
- [61] **Uzun, A., Soyлак, M., and Elci, L.**, 2001: Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd, and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **54**, 197-202.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ramazan SERT

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli – 05.03.1985

Adres : Hürriyet Mah. 1052 Sok. No: 11 Daire: 2
Kayhan/DENİZLİ

Lisans Üniversite: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü - 2008