

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI ESER AĞIR METALLERİN 1-(2-PİRİDİLAZO)-2-NAFTOL
ŞELATLARI OLARAK CHROMOSORB 105 DOLGULU KOLONLA
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Serdar SARI**

Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Latif ELÇİ

EYLÜL 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 071429002 nolu öğrencisi Serdar Sarı tarafından hazırlanan “BAZI ESER AĞIR METALLERİN 1-(2-**PİRİDİLAZO**)-2-**NAFTOL** ŞELATLARI OLARAK **CHROMOSORB 105 DOLGULU KOLONLA 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. Mustafa SOYLAK
(Erciyes Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ
(Pamukkale Üniversitesi)

eeei
zlyk
Hüseyin

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/09/2011 tarih ve 25/16 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

25/16/11
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 atfedildiğini beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Serdar SARI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Chromosorb 105 dolgulu kolonda, şelatlayıcı ajan olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol kullanılarak eser düzeydeki ağır metallerin tayinleri üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, model çözeltiler hazırlanarak denemeler yapılmış ve optimum şartlar sağlandıktan sonra önerilen metodun gerçek örneklerdeki sonuçları gözlenmiştir. Yöntemin doğruluk ve uygulanabilirliği sertifikalı referans madde BCR-715 atıksu analizi ve standart ekleme yöntemi ile 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 ELÇİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Sayın Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ'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 2009FBE015 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.

Tez çalışmamda bana destek olan yüksek lisans arkadaşlarım Saygın SÖNMEZ, Ramazan SERT, Samet SOLAK, Cemal AYDEMİR, Nilgün ELYAS ve Koray ŞARKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Eylül 2011

Serdar SARI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti.....	3
2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	10
2.1 Eser Element ve Çeşitli Alanlardaki Önemi	10
2.1.1 Biyokimya ve tıp	11
2.1.2 Çevre bilimi	11
2.1.3 Endüstri ve teknoloji.....	12
2.1.4 Diğer alanlar	12
2.2 Önderiştirme ve Bazı Ölçütler.....	12
2.3 Önderiştirme Yöntemleri.....	14
2.3.1 Sıvı-sıvı özütleme yöntemi.....	14
2.3.2 Birlikte çöktürme yöntemi.....	15
2.3.3 Uçuculaştırma yöntemi.....	15
2.3.4 Elektrolitik biriktirme yöntemi.....	15
2.3.5 Flotasyon yöntemi	16
2.3.6 İyon değiştirme yöntemi.....	16
2.3.7 Katı faz özütleme yöntemi.....	16
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	19
3.1 Giriş	19
3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	19
3.2.1 Işın kaynakları	20
3.2.2 Atomlaştırıcılar	21
3.2.3 Monokromatör	23
3.2.4 Dedektör	24
3.2.5 Kayıt sistemi	24
3.3 AAS’de Girişimler.....	24
4. DENEL BÖLÜM	26
4.1 Ölçüm Sistemi	26
4.1.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi	26
4.1.2 Diğer aletler	26
4.1.3 Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması.....	26
4.2 Metot.....	27
4.2.1 Zenginleştirme kolonu.....	28
4.2.2 Chromosorb 105 dolgulu kolon ile önderiştirme.....	28
4.3 Su Analizleri	29
4.4 Deneyler ve Sonuçları	29
4.4.1 pH etkisi.....	29

4.4.2 Ligant miktarının etkisi	31
4.4.3 Çözelti hacminin etkisi	32
4.4.4 Eluent türünün etkisi.....	33
4.4.5 Matriks bileşenlerinin etkisi	34
4.5 Yöntemin Analitik Değerlendirmesi	35
4.6 Analitik Uygulama	36
4.7 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	38
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	39
5.1 Çalışmanın Uygulama Alanı	40
KAYNAKLAR.....	41

KISALTMALAR

SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
OKL	: Oyuk Katot Lambası
PAN	: 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
UV	: Ultraviyole
nm	: Nanometre
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
CE	: Kapiler Elektforez
DDP	: Diferansiyel Pulse Polarografisi
DRS	: Cisimden Yansımali Spektroskopi

TABLO LİSTESİ

Tablolar

3.1 : Alev türleri ve sıcaklıkları.....	22
4.1 : Eluent çözeltisinin % geri kazanıma etkisi (N=4).....	33
4.2 : Analitlerin geri kazanılmasına matriks iyon etkisi (N=4).....	34
4.3 : Çalışılan metaller için kalibrasyon denklemleri ve zenginleştirme faktörleri (N=4).....	35
4.4 : Pb, Zn, Cu ve Fe için GS ve TS değerleri (N=10).....	36
4.5 : Standart ekleme yapılan musluk suyu örneğinde Pb, Zn, Cu ve Fe'in % geri kazanımları (N=4, Örnek hacmi 100 mL).....	36
4.6 : Yöntemin Pamukkale, Karahayıt doğal kaynak suları ve BCR-715 standart referans maddeye uygulanması (N=3).....	37
4.7 : Geliştirilen yöntemin literatürle karşılaştırılması.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

3.1 : Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları.....	19
3.2 : Oyuk katot lambası.....	20
3.3 : Oyuk katot lambasının emisyon süreci.....	20
3.4 : Elektrotsuz boşalım lambası.....	21
3.5 : Bir laminer akışlı yakıcı.....	22
4.1 : 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kimyasal formülü.....	27
4.2 : Adsorpsiyon kolonu.....	28
4.3 : Tampon kullanılmayan model çözeltilerde % geri kazanma verimleri (N=4).....	30
4.4 : Tampon kullanılan model çözeltilerde % geri kazanma verimleri (N=4). 31	
4.5 : Ligant miktarının % geri kazanıma etkisi (N=4).....	32
4.6 : Örnek hacminin % geri kazanıma etkisi (N=4).....	33

SEMBOL LİSTESİ

Q_0	Numunede bulunan analiz elementinin miktarı
Q	Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı
M	Matriks
T	Söz konusu eser element
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
K	Dağılma sabiti
C_0	Organik fazda çözünen maddenin konsantrasyonu
C_w	Sulu fazda çözünen maddenin konsantrasyonu

ÖZET

BAZI ESER AĞIR METALLERİN 1-(2-İRİDİLAZO)-2-NAFTOL ŞELATLARI OLARAK CHROMOSORB 105 DOLGULU KOLONLA ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Çeşitli önderiştirme-ayırma yöntemleri arasında, katı faz özütleme (SPE) yöntemleri basitliği, hızı, kullanım esnekliği, kantitatif geri kazanım ve yüksek deriştirme faktörü nedeniyle daha öne çıkan bir yöntemdir. Eser metallerin katı faz üzerinde şelatları halinde tutunmasını esas alan SPE, çoklu element deriştirme yöntemlerinden en çok kullanılanıdır. Bu yöntemde belirli pH'a ayarlanmış örnek çözeltisine şelat yapıcı ligant eklenir ve elde edilen çözelti, kolon, çalkalama ve süzme tekniklerinden birisi kullanılarak katı faz materyaliyle etkileştirilir. Uygun bir geri alma çözeltisi (eluent) ile elementler küçük bir hacim içine alınır.

Bu çalışmada da katı faz materyali olarak Chromosorb 105 reçinesi ve çoklu element şelatlayıcısı olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) seçildi. Chromosorb 105-PAN kombinasyonu bu çalışmada ilk kez denendi. Bununla beraber PAN başka katı faz materyalleriyle birlikte veya şelatlayıcı reçine hazırlanmasında kullanılmıştır. Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III)'ün amonyum/amonyak tamponlu ortamdan (pH=9) iyi bir kesinlikle ($\leq 5\%$) kantitatif olarak (≥ 95) deriştirildikleri bulunmuştur. Model çözelti hazırlanarak yapılan denemelerde, kolon pH 9 amonyak-amonyum tamponu ile şartlandırıldı, bir beher içine deiyonize su üzerine pH 9 (amonyak-amonyum) tampon, 40 μg Pb^{2+} , 20'şer μg Fe^{3+} , Cu^{2+} , 10 μg Zn^{2+} eklendi ve en son 6.10^{-6} mol PAN eklendi. Çözelti yerçekimi etkisiyle kolondan geçirildi. Tutulan analitler 10 ml 2M HNO_3 ile elüe edildi ve alevli AAS' de tayin edildi. Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) için gözlenebilme sınırları sırasıyla; 2.22, 0.59, 2.32, 1.64 $\mu\text{g/L}$ olarak bulundu, r^2 değerleri 0.99'un üzerinde bulunmaktadır. Zenginleştirme faktörleri Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) için sırasıyla 200, 250, 150, 300 olarak bulunmuştur. Metot BCR-715 sertifikalı standart referans maddeye, laboratuvar musluk suyu, Pamukkale ve Karahayıt sularına uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı Faz Özütleme, 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol, Eser Metal

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF SOME TRACE HEAVY METALS AS CHELATES OF 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL ON CHROMOSORB 105 FILLED COLUMN

Solid phase extraction method (SPE) comes to the forefront with its simplicity, speed, usage flexibility, quantitative recovery and high preconcentration factor. SPE that based on retention of trace metals on solid phase as chelates is the most used method in the preconcentration methods. In this method chelate agent ligand is added to pH adjusted solution and the new solution is activated by one of the column, agitation and filtration techniques with solid phase. With a suitable desorb solution metals are taken in a small volume.

In this work Chromosorb 105 resin was chosen as solid phase and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) was chosen as multi element chelate agent. Chromosorb 105-PAN combination is tested the first time in this work. However PAN was used in other solid phase materials or chelating resin preparation. Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Fe(III) was preconcentrated ammonia-ammonium buffered (pH=9) solution with good certainty ($\leq 5\%$) and quantitatively ($\geq 95\%$). In tests by using model solutions, column was conditioned with ammonia-ammonium buffer solution to pH 9, deionized water, pH 9 buffered solution, $40\ \mu\text{g Pb}^{2+}$, $20\ \mu\text{g Fe}^{3+}$ and Cu^{2+} , $10\ \mu\text{g Zn}^{2+}$ and finally 6.10^{-6} mol PAN was added respectively in a beaker. Solution is passed through the minicolumn by gravity. Absorbed metals were desorbed with 10 ml 2M HNO_3 and determined flame AAS. For Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Fe(III) the detection limits was found 2.22, 0.59, 2.32, 1.64 $\mu\text{g/L}$ respectively, r^2 values were greater than 0.99. For Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Fe(III) preconcentration factors were found 200, 250, 150, 300. Method was performed on BCR-715 standard reference material, tap water of laboratory, Pamukkale and Karahayıt waters.

Keywords: Solid Phase Extraction, 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol, Trace Metal

1. GİRİŞ

Eser elementler yaşam fonksiyonları için önemli rollere sahiptir. Bazı elementler canlılar için oldukça toksik, bazıları ise temel elementtir. Örneğin Cu(II) vücuttaki birçok enzimin bileşimine girer fakat çok fazla düzeylerde alındığında toksik etkisi vardır. Demir canlılar için gerekli bir elementtir. Kanda oksijen taşıyan hemoglobin proteinin yapı taşıdır. Diğer yandan aşırı demir, vücutta serbest Fe(II) iyonu haline geçer ve serbest radikal oluşumuna yol açarak hücre bileşenlerine, DNA, protein ve yağlara zarar verir. Elementlerin bu ilginç davranışları ve canlılar üzerindeki etkileri nedeniyle bir elementin toplam derişiminin tayininin yanı sıra onun kimyasal formlarının tayini daha da önemli hale gelmiştir [1].

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra-etil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5.66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0.02-2.5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [2].

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 [3-4].

Eser elementler genellikle ppm ($\mu\text{g/mL}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde derişime sahip elementlere denir. Düşük derişimleri nedeniyle eser element tayinleri her aletli yöntem ile doğrudan tayin edilemez. Bu yüzden çoğu eser element tayininde bir ön-derişirme ve ayırma yöntemine gereksinim duyulur. Eser analizde en çok AAS, ICP-AES, AFS, XRF, MS, ICP-MS ve NAA kullanılmaktadır. Bunlar arasında alevli AAS ucuz ve kolay kullanımı nedeniyle çok fazla tercih edilir [1].

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı Chromosorb 105 reçinesi ile 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) şelatlayıcısı olarak kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile bazı eser metallerin önderiştirilmesidir. Literatürde önceden Chromosorb 105-PAN kombinasyonu daha önceden denenmemiştir. Eser element tayininde en iyi yöntem analiti, analiz edilecek numuneyi doğal koşullarında doğru ve kesin olarak tayin eden yöntemdir. Analitik kimyacılar yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip yöntemler geliştirmek için araştırmalar yapmaktadır. 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.

Ekstraksiyon yöntemleri arasında katı faz ekstarksiyonu (SPE) yaygın bir kullanıma sahiptir. Çünkü, önderişirme yöntemleri arasında, katı faz ekstraksiyonu diğer önderişirme 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. Katı faz olarak Ambersorb 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 [5-11].

1.2 Literatür Özeti

Sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alan katı faz özütleme yöntemi, matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmekte ve çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme (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 kullanıldığı bazı katı faz ekstraksiyonu yöntemlerine ilişkin literatür bilgileri verilmiştir.

Elçi ve Saraçoğlu [12], kompleksleştirici pirolidin ditiyokarbamat kullanarak Chromosorb-102 reçinesinde bazı eser metallerin tayinini yapmışlardır ve geri kazanım değerleri $\geq 95\%$ 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 [13], 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 [14], adsorbent olarak naftalin kullanarak bakır, demir ve kurşunun metil tiamol kompleksleri şeklinde zenginleştirilmesine çalışmışlardır. Zenginleştirme faktörünü 100 olarak gözlenebilme sınırlarını ise sırasıyla 0.51 $\mu\text{g/L}$, 3.1 $\mu\text{g/L}$, 4.5 $\mu\text{g/L}$ olarak bulmuşlardır.

Ercan ve arkadaşları [15], 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 gerçekleştirilmişlerdir.

Fatih ve arkadaşları [16], oktadesil silika diske modifiye edilmiş bis(5-bromo-2-hidroksibenzeldahit)-1-2-propanediimine kullanarak eser düzeydeki Cu (II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı 2.4 ng.L^{-1} ve reçine ömrü 400 olarak bulunmuştur.

Monasterio ve arkadaşları [17], 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, elüent 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 ng.L^{-1} olarak bulunmuştur. Yapılan beş tayin sonucunda standart sapma $1 \text{ } \mu\text{g/L}$ 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 olarak da geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için yöntem, eser düzeyde Cd(II) içeren beyaz, gül ve kırmızı şarap örneklerine uygulanmıştır.

Tuzen ve arkadaşları tarafından [18], 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 mol/L HNO_3 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 $1.90 \text{ } \mu\text{g/L}$, $2.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 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 [19], 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 mol/L HNO₃ 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, 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 [20], 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.

Guo ve arkadaşları tarafından [21], 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 mL.dk⁻¹, elüsyon çözeltileri için akış hızı 1.0-3.0 mL.dk⁻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 tarafından [22], 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 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 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 tarafından [23], 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 çözeltilerin pH etkisi, PAN miktarı, eluent cinsi ve derişimi, yabancı iyon etkisi gibi parametreleri 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.

Tuzen ve arkadaşları [24], Chromosorb 108 reçinesi dolgulu kolonda bathocuproine disülfonik asit şelatları kullanarak çevresel örneklerde alevli AAS ile ağır metal tayinleri yapmışlardır. pH etkisi, şelatlayıcı reaktif miktarı, eluent çözeltilerinin akış hızı ve örnek hacmi parametreleri incelenmiştir. Bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, mangan, demir, krom, nikel ve kobalt için kantitatif geri kazanımlar alınmıştır.

Yöntem daha sonrasında referans standar maddelere (NRCC-SLRS 4 Nehir Suyu, SRM 1515 Elma yaprakları ve GBW07605 Çay) uygulandı. Ayrıca musluk suyu, nehir suyu, şarap, pirinç, siyah çay ve bala da uygulandı.

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 [25] tarafından yapılmıştır. Asetonda 1 M HNO₃ elüent olarak kullanılmıştır. Analitlerin gözlenebilme sınırı, 0.008-0.26 µg/L arasında bulunmuştur.

Elçi ve arkadaşları [26], 2007 yılında çevresel örneklerdeki Fe(III), Pb(II) ve Cr(III)'ün Amberlite XAD-7 kolonunda katı faz ekstraksiyonunu ve onların FAAS ile tayinini incelemiştir. Zenginleştirme prosedürü Amberlite XAD-7'de p-xilenol mavisi şelatlarının adsorpsiyonunu temel almaktadır. Elüent olarak 1 mol L⁻¹ HCl kullanmışlar ve yöntemin doğruluğunu elektrolitik bakır tel örnekleri analizleriyle belirlemişlerdir. Ayrıca zenginleştirme faktörünü 60 olarak bulmuşlardır.

Rajesh ve Manikandan [27], 2007 yılında, Amberlite XAD-1180 kolonunda kurşunun difeniltiyokarbazon kompleksinin zenginleştirilmesinden sonra spektrofotometrik tayinini incelemiştir. kurşunun konsantrasyonu maksimum 486 nm dalga boyunda görünür spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir 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 [28], 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 [29], güçlü biyogenik 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 bulunmuşlardır. Bu çalışmada XAD-16'yı seçmelerinin nedeni, bu reçinenin hidrofobik olmasındandır.

Lemos ve arkadaşları tarafından [30], 2-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi sentezlenmiştir. Sentezlenen AT-XAD reçinesi katı faz özütlemeye 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 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 tütün örneklerine de uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Memon ve arkadaşlar [31], tarafından asetil aseton ile XAD-16 doyurularak endüstriyel su örneklerinde Cr (III) ve Cr (VI) ayrılarak zenginleştirilmeye çalışılmış. Cr (III) için 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 [32] tarafından yapılan çalışmada XAD-4, XAD-7, XAD-16'nın adsorpsiyon kinetiği ve kapasitesi araştırılmış. 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 [33], 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 incelemişlerdir. Elüent olarak asetonunda 3 M HCl'yi elüent olarak kullanmışlar ve zenginleştirme faktörü 208 olarak bulunmuşlardır.

Ziyadanoğulları ve arkadaşları [34] 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.

2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Element ve Çeşitli Alanlardaki 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 ihtiyaçta artmaktadır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok küçük miktarda bir elementin tayininde kirlenme, aletsel problemler, saf madde ihtiyacı gibi pek çok güçlükler vardır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok daha küçük miktarlardaki, eser element olarak adlandırılan elementin tayin edilebilmesi için bir seri işlemlerden geçirilmesi gerekir.

‘Eser Derişimi’ olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, % 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} - 10^{-8} eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ile ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanımda ise % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. Ayrıca, eser element terimi mg/L veya 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 [35].

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, birçok 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 anlaşılmaması, teşhiste ve bir hastalığın uygun tedavisini seçmede önemlidir.

2.1.2 evre 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 teknolojiadaki 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.

Önderiştirme ve Bazı Ölçütler

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

Eser element analizinde 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 artırılırken, bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin ve diğer girişimleri azalır [36]. Büyük numune miktarları ile çalışıldığında 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 değerlendirilmesinde iki ölçüt kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir [37].

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

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.

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

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

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin miktarı

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

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektro biriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemlere kısaca değinilmiştir [35-37].

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 çöztisi hacmine oranıdır. Bu iki değerin 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 dedection), 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.

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 çözünmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemdir. 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.

$$k = C_0 / C_w$$

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 ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğerinde ise sulu fazdaki eser elementler şelatları yada 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. 50-200 ml'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 ya matriksin uçurulması ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak inorganik eser analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

2.3.4 Elektrolitik biriktirme yöntemi

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

2.3.5 Flotasyon yöntemi

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

2.3.6 İyon değıştirme yöntemi

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değıştirme işleminde de geniş olarak uygulanmaktadır. İyon değıştirme işleminde, iyon değıştirici 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 değıştirici reçineler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük molekülü doğall ve yapay organik ve inorganik maddelerdir. Eser analizde yüksek saflıkta elde edilmeleri nedeniyle yapay iyon değıştiriciler tercih edilir. İyon değıştiriciler katyonik ve anyonik değıştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır. Katyon değıştirici reçineler olarak sülfone edilmiş polistiren veya karboksil grubu içeren polimetakrilat, anyon değıştirici 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 tekniğı 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 birçok önemli avantaja sahiptir. Bunlar: Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun eluentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Katı faz özütlemeye eluent olarak 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 özütlemede zenginleştirme faktörü 1000 ve daha fazla olabilmektedir. Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağılıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değıştirici reçineler kullanıldığı gibi şelatlaştırıcı iyon değıştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex - 100, C-18 bağı silikajel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir. İyon değıştiricilerin seçimliliğı az ve kapasiteleri düşüktür.

İyon değıştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşabildiğı gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik 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 Chromosorb 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 çözümlenerek elde edilen çözelti ya da yüzey analiz yöntemleri ile katı faz analiz edilir. Membranlar farklı kimyasal özelliklerde elde edilebilir. Kolon tekniğinde 35 mg-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 çözelti ile). Sonra

analiti içeren örnek zeltisinin geirilmeyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. nc basamakta matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygun bir üzücü geçirilir. Bu basamak için zcnn seçimi önemlidir. Üzücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli lde desorbe edebilmelidir. Çoğu zaman analitler tutulurken matriksin diğer bileşenleri kolonu terk eder. Son basamakta analitler, analiti desorbe etmek için yeterli gte kk hacimde bir zelti veya bir saf üzücü ile elde edilir.

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

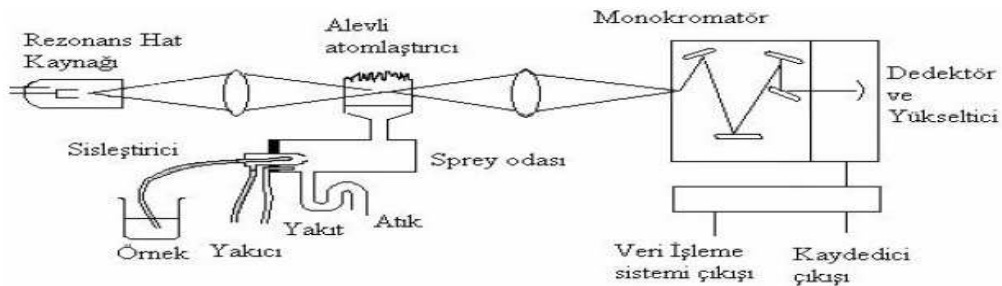
3.1 Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları Lambert-Beer yasasına göre absorplamasını esas alan spektroanalitik bir yöntemdir. Uygun dalgaboylu 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 sonra da 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.

3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

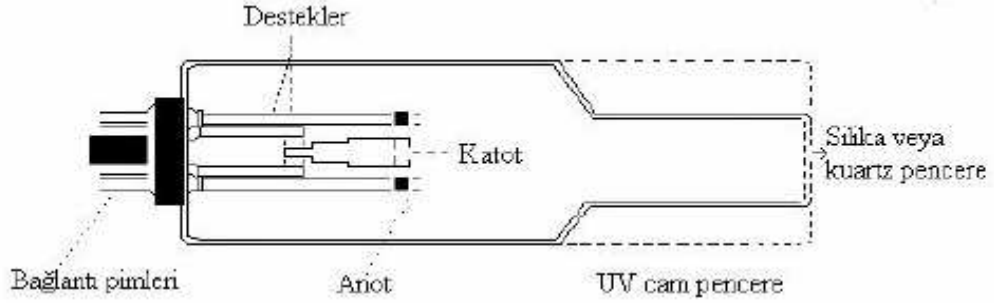
Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları

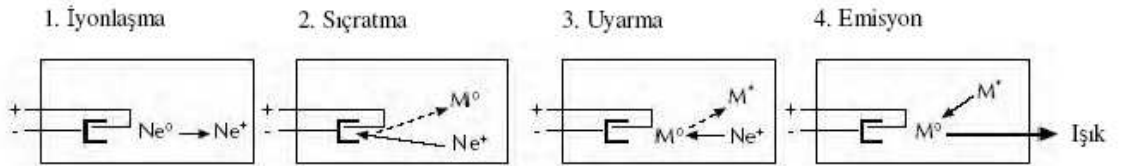
3.2.1 Işın kaynakları

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 arasına 100-400 volt’luk bir gerilim ve 1-50 mA bir 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’de verilmiştir [38].

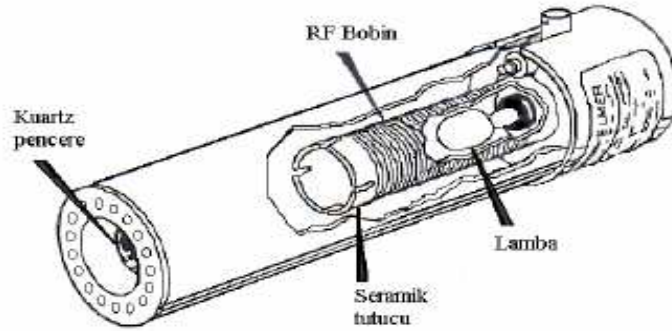


Şekil 3.3 : Oyuk katot lambasının emisyon süreci

Ne^0 temel düzeydeki neon atomu
 Me^0 temel düzeydeki metal atomu

Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu
 Me^+ Uyarılmış düzeydeki metal iyonu

Elektrotsuz boşalım lambaları, spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. 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 merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ısıya siddeti oldukça önemlidir. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir [39].

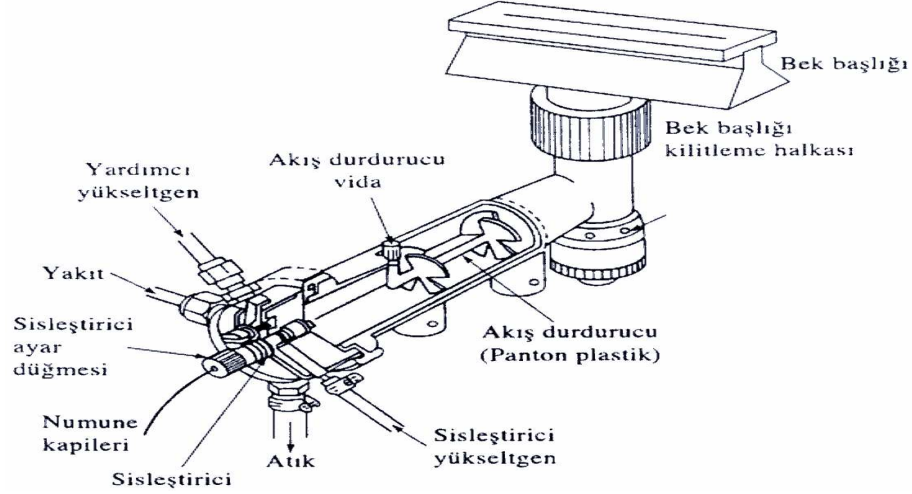


Şekil 3.4 : Elektrotsuz boşalım lambası

3.2.2 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 [40]. Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karışır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının 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 olmak üzere iki yakıcı

türü vardır. AAS’de kullanılan Laminer 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 laminer 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 [41]. 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 elektriksel 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 [38]. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. Bunlar sırasıyla, Kurutma Basamağı, Kül Etme Basamağı, Atomlaşma Basamağı ve Temizleme Basamağıdır. Elektrotermal atomlaştırıcıların aleve göre birçok üstünlük vardır [38].

3.2.3 Monokromatör

Monokromatör, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzendir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS'de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır [39]. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer

elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırcılığının büyük olması gerekmez [42].

3.2.4 Dedektör

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. AAS'de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürmede 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 [42].

3.2.5 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.

3.3 AAS'de Girişimler

Element yada 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 absorban 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 yada 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 çözeltilerinin 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 metallerin tayinleri Perkin Elmer Model AAS 700 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Pb, Zn, Cu ve Fe tayinleri sırasında sırasıyla 217.0 , 213.9 , 324.8 , 248.3 nm dalga boyunda ve 0.7, 0.7, 0.7 ve 0.2 nm yarık genişliklerinde gerçekleştirilmiştir. Alev gazları olarak asetilen ve havanın akış hızı sırasıyla 2 L.dk⁻¹ ve 17 L.dk⁻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 ve 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

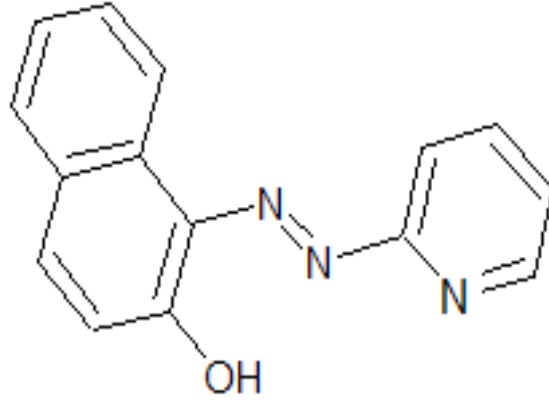
Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde daima deiyonizer ve ters ozmozla elde edilen direnci en az 18 M Ω olan deiyonize saf su kullanılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit, amonyak ve amonyum klorür analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler,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

Kurşun(II), Çinko(II), Bakır(II), Demir(III) standart çözeltileri, 1000 µg/mL'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

% 65 (w/w)'lık Merck Marka (d=1.40 g/mL) derişik nitrik asit çözeltilisinden 2 M'lık seyreltik nitrik asit çözeltilisi hazırlanmıştır.

Model çözeltiler, pH 2, 4, 5, 6, asetik asit- asetat, pH 7 karbonik asit-karbonat, pH 8, 9, 10, amonyum-amonyak tamponları ile hazırlanmıştır.

Eser metal iyonlarıyla şelatlarını oluşturmak için analitik saflıktaki Şekil 4.1.'de kimyasal formülü gösterilen katı 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), Merck marka %96'lık (V/V) 10 mL etanolde 10 mg PAN çözümlenerek elde edildi. Bu çözelti günlük olarak hazırlanmış ve taze olarak kullanılmıştır.



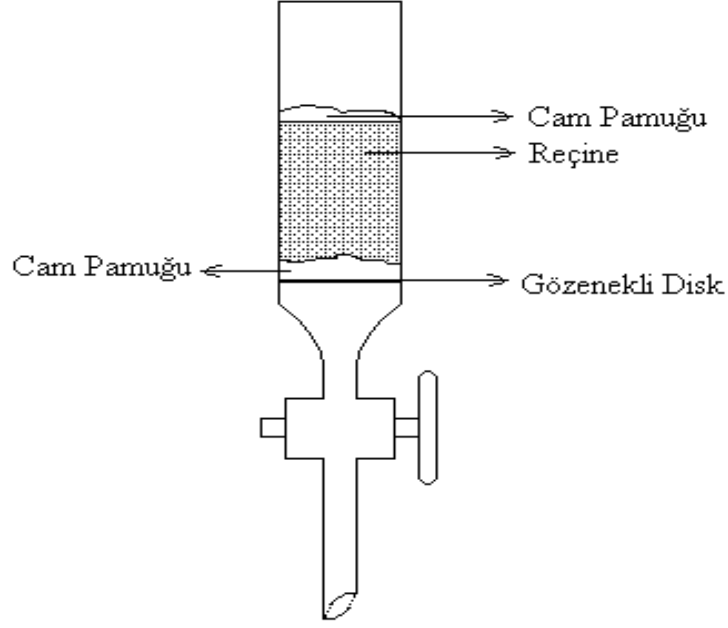
Şekil 4.1 : 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kimyasal formülü

Kolonun hazırlanmasında Sigma marka (St. Louis, MO, USA) ametil akrilat tipi, parçacık boyutu 60-80 mesh olan yüzey alanı 600-700 m²/g olan Chromosorb 105 reçinesi kullanılmıştır.

4.2 Metot

4.2.1 Zenginleştirme kolonu

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



Şekil 4.2 : Adsorpsiyon Kolonu

0.7 g Chromosorb 105 reçinesi küçük bir beherde distile su ile süspansiyon haline getirilerek huni yardımıyla Şekil 4.2’de görülen kolona dolduruldu. Beher içinde ve kolonun üst kısmında kalan reçine distile su ile kolona aktarıldı. Reçinede bulunabilecek yabancı iyonları uzaklaştırmak için reçine sırasıyla 10 mL aseton, 1 M HNO₃ ve distile su ile yıkandı.

4.2.2 Chromosorb 105 dolgulu kolon ile önderiştirme

Pb 40 µg, Zn 10 µg, Cu ve Fe 20 µg olacak Şekilde stoktan çekilerek bir behere aktarılmıştır. Örnek hacimleri 25 mL olacak Şekilde tampon ve ligant eklenerek hazırlanmıştır. Örnek hacmi dışındaki değişkenler incelenirken örnek hacmi 25 mL olarak alındı.

Metal iyonlarının şelatları ile reçineye en iyi tutunduğu pH’ın bulunabilmesi için pH 2-10 aralığında tampon kullanılmadan (HCl ve NaOH kullanılarak) ve tampon kullanılarak model çözeltiler hazırlandı, geri kazanım değerleri hesaplandı.

Öncelikle tamponsuz modeller denendi, bir miktar distile su üzerine Pb 40 µg, Zn 10 µg, Cu ve Fe 20 µg olacak Şekilde stok çözeltilerden eklendi, 0.5 mL PAN ($6 \cdot 10^{-6}$ mol) ilave edilerek metal şelatları elde edildi, istenen pH değerleri HCl ve NaOH ile pH metre yardımıyla ayarlandı. Kolondan kör çözelti (çalışılan pH’da metal iyonları içermeyen, saf su ile hazırlanan çözelti) geçirilerek şartlandırıldı. Sonrasında kolondan şelatları içeren model çözelti geçirildi. Kolonda reçine yüzeyinde alı konan

analitler 10 mL 2 M HNO₃ ile elüe edildi, elde edilen çözeltilerdeki metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Her elüasyon işleminden sonra kolonun temizlenmesi için 10 mL aseton çözeltisi geçirildi. Kolon her kullanımdan önce distile su daha sonra kör çözelti ile şartlandırıldı. Aynı işlemler tampon çözeltileri kullanılarak tekrarlandı.

4.3 Su Analizleri

Bu tez çalışmasında 4 farklı örnek analizi yapıldı. Bunlar çeşme suyu (Pamukkale Üniversitesi Kimya laboratuvarı), atık su (BCR standart referans madde), Pamukkale suyu, Karahayıt suyudur. Her örnek kullanılmadan önce 0,45 µm selüloz asetat membran filtreden vakum altında geçirilmiştir, pH 9'a tamponlanmıştır ve kullanılmak üzere buzdolabında saklanmıştır.

4.4 Deneyler ve Sonuçları

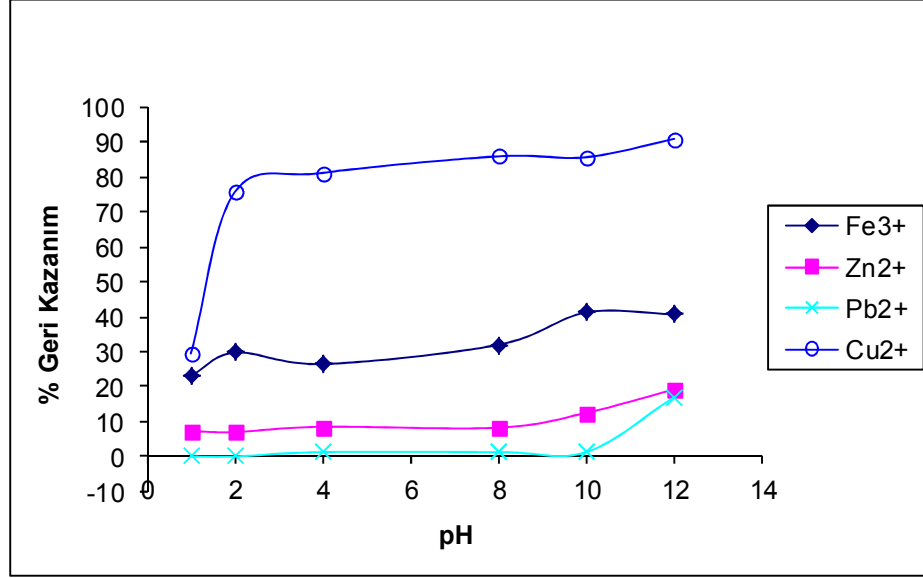
Model çözeltilerde bulunan Pb, Cu, Zn ve Fe elementlerinin tayini için Chromosorb 105 dolgulu kolonda (ön deriştirme) işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, reçine tanecik boyutu, çözelti pH'sı, örnek hacmi, eluent türü ve hacmi, ligant miktarı parametreleri yönünden optimize edildi.

4.4.1 pH etkisi

Önderiştirme prosedürünü etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH, sulu çözünen metal komplekslerinin oluşum pH'ları ile yakından ilgilidir. Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Mn, Au, Fe iyonlarının geri kazanımlarında pH'sının etkileri uygun tampon çözeltileri kullanılarak incelendi. Bu amaçla, pH değeri 2-10 arasında olan tampon çözeltiler hazırlandı. pH 4, 5, 6 için CH₃COOH / CH₃COONH₄ tamponu, pH 8, 9, 10 için NH₃ / NH₄Cl tamponu, pH 7 için H₂CO₃ / Na₂CO₃ tamponu kullanıldı. . Tampon çözeltisinin hacmi analit iyonlarının alıkonmalarını etkilemedi. Kantitatif geri alma değerleri, NH₃ / NH₄Cl kullanılarak pH 9' da Pb (II), Cu (II), Zn(II) ve Fe(III)'ün 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile elde edildi.

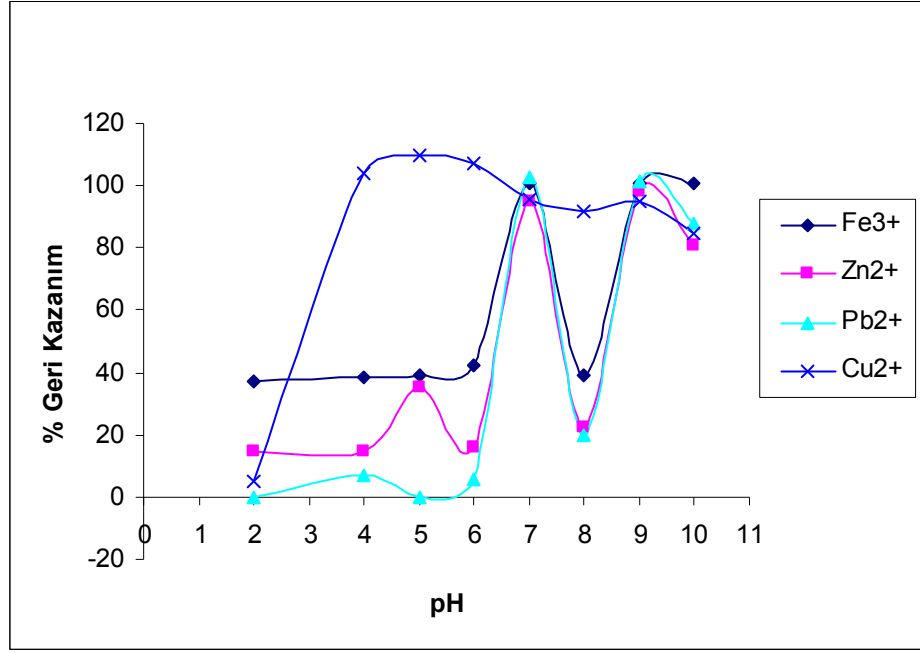
Pb 40 µg, Zn 10 µg, Cu ve Fe 20 µg içeren sulu model çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler pH 9'a tamponlandı ve bu çözeltilere 0.5 mL 1.2.10⁻² mol.L⁻¹ PAN (6.10⁻⁶ mol) çözeltisi eklendi. Model çözeltiler Chromosorb 105 dolgulu şartlandırılmış kolondan yer çekimi etkisi ile geçirildi. Sonra metal şelatları 10 mL 1 M HNO₃ ile desorbe edildi. Her pH'da dört paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri dört

paralel çalışmanın sonuçlarının ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3 ve 4.4’de tampon kullanılmayan ve kullanılan modellerin grafiklerinde görülmektedir.



Şekil 4.3 : Tampon kullanılmayan model çözeltilerde % geri kazanma verimleri (N=4)

Şekil 4.4’de çözelti pH’ı, tampon çözeltiler kullanılarak ayarlanmıştır. pH 2, 4, 5, 6’da asetik asit-sodyum asetat tamponu, pH 7’de karbonik asit-sodyum karbonat tamponu, pH 8, 9, 10 için ise amonyak-amonyum klorür tamponu kullanılmıştır.

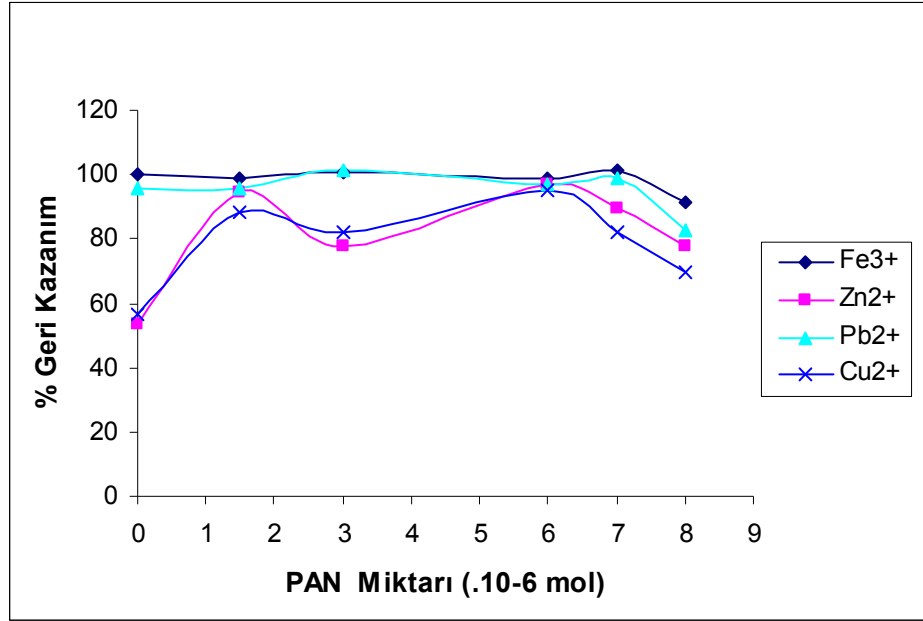


Şekil 4.4 : Tampon kullanılan model çözeltilerde % geri kazanma verimleri (N=4)

Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi Pb, Cu, Zn ve Fe ligant ile pH 9'da kantitatif olarak tutunmaktadır.

4.4.2 Ligant miktarının etkisi

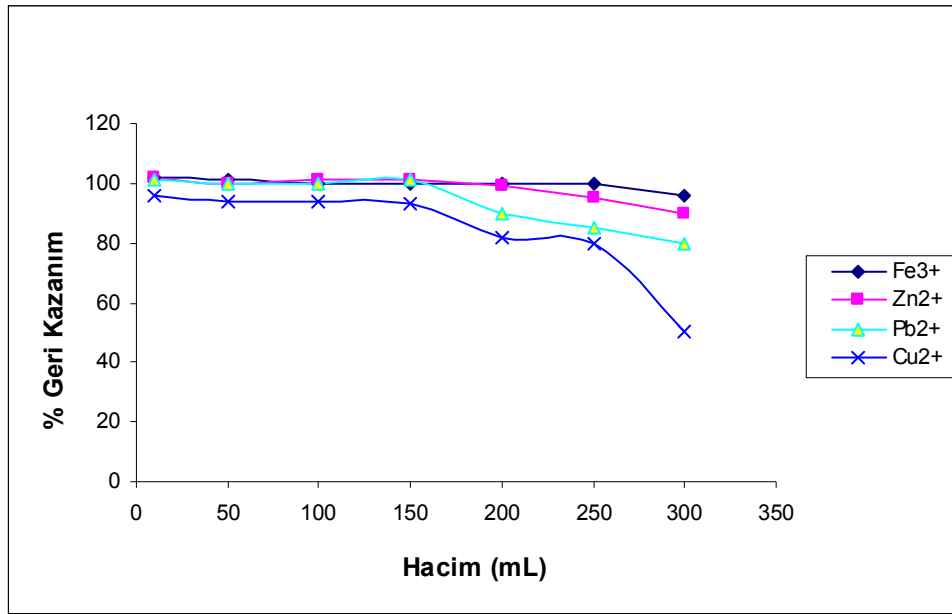
Elementlerin geri kazanma verimine 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla ligant miktarı $1.5 \cdot 10^{-6}$ ile $2.4 \cdot 10^{-5}$ mol PAN arasında PAN olacak şekilde ligant eklendi. Şekil 4.5'te Pb, Cu, Zn ve Fe için geri kazanım grafiği yer almaktadır. $7 \cdot 10^{-6}$ mol PAN ligantından fazla eklenmesi PAN ile metal-PAN şelatları arasında yarışmaya neden olmuş ve geri kazanım giderek düşerek % 95'in altına inmiştir. Yetersiz ligant konsantrasyonunda da yeterli şelatlaşma olmadığından geri kazanım Zn ve Cu için düşmüştür. Bu nedenle fazla PAN kullanımından da kaçınmak amacıyla $6 \cdot 10^{-6}$ mol PAN optimum ligant miktarı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5 : Ligant miktarının % geri kazanıma etkisi (N=4)

4.4.3 Çözelti hacminin etkisi

Geliştirilmesi düşünülen yöntemin çok düşük derişimli analitlerin tayinine uygulanabilmesi için çözelti hacminin büyük, eluent hacminin küçük olması gerekir. Çünkü amaç büyük derişirme faktörü elde etmektir. Pb, Zn, Cu, Fe, elementlerinin geri kazanılmasına çözelti hacminin etkisi incelendi ve bu amaçla 25-350 mL aralığında olan model çözeltilerin her biri pH 9'a tamponlanarak derişirme işlemi ligant ilave edilerek gerçekleştirildi.



Şekil 4.6 : Örnek hacminin % geri kazanıma etkisi (N=4)

4.4.4 Eluent türünün etkisi

Analitlerin Chromosorb 105 reçinesi üzerinden geri kazanılmasında eluent türünün etkisini incelemek amacıyla 1 M HNO₃, 2 M HNO₃, aseton, asetonda 1 M HNO₃ ve 2 M HNO₃ çözeltileri metal iyonunun desorpsiyonu için eluent çözeltisi olarak kullanıldı. pH'sı 9'a tamponlanan metal çözeltisine 6.10⁻⁶ mol PAN ligantı eklenerek şartlandırılan kolondan geçirildi. Tutunan iyonlar yukarıdaki eluentlerin 10 mL'si kullanılarak elue edildi. Her çalışmada dört paralel çalışma yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Eluent çözeltisinin % geri kazanıma etkisi (N=4)

Eluent Türü	% Geri Kazanımlar			
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
1M HNO ₃	80	65	84	31
2M HNO ₃	101	96	97	100
Aseton	13	66	39	9
Asetonda 1M HNO ₃	70	85	62	94
Asetonda 2M HNO ₃	86	81	89	104

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 2 M HNO₃ eluent olarak en iyi % geri kazanım değerlerini verdiği için eluent olarak seçilmiştir.

4.4.5 Matriks bileşenlerinin etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali kationlarının, bazı anyonların (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) zenginleştirme işlemi uygulanacak metal iyonlarının reçinede tutunmasına etkileri incelendi.

Pb 40 μg , Zn 10 μg , Cu ve Fe 20 μg olacak şekilde eklendikten sonra pH'sı 9'a tamponlanan metal çözeltisine $6 \cdot 10^{-6}$ mol PAN ligantı eklenerek şartlandırılan kolondan geçirildi. 10 mL 2 M HNO_3 ile elüe edildikten sonra FAAS'de tayinleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Analitlerin geri kazanılmasına matriks iyon etkisi (N=4)

Tuz Türü	Derişim	Metaller ve % Geri Kazanımlar			
		Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
NaCl	30 000 ppm Na ⁺	100	105	94	110
KCl	20 000 ppm K ⁺	100	100	92	98
CaCl ₂	15 000 ppm Ca ²⁺	64	101	91	89
MgCl ₂	10 000 ppm Mg ²⁺	75	103	92	89
Pb(NO ₃) ₂	50 ppm Pb ²⁺	-	85	81	97
Cu(NO ₃) ₂	50 ppm Cu ²⁺	90	91	-	94
Ni(NO ₃) ₂	50 ppm Ni ²⁺	90	83	77	96
Cr(NO ₃) ₃	50 ppm Cr ³⁺	100	87	78	104
Zn(NO ₃) ₂	50 ppm Zn ²⁺	97	-	82	94
MnSO ₄	50 ppm Mn ²⁺	100	73	78	91
Cd(NO ₃) ₂	50 ppm Cd ²⁺	90	87	79	96
FeCl ₃	50 ppm Fe ³⁺	68	95	81	-
KNO ₃	10 000 ppm NO ₃ ⁻	79	107	95	96
NaCl	30 000 ppm Cl ⁻	75	101	93	97
Na ₂ SO ₄	10 000 ppm SO ₄ ²⁻	79	97	91	93

4.5 Yöntemin Analitik Değerlendirmesi

Yöntemin analitik değerlendirilmesi aşağıda verilen bazı analitik ölçütler yönünden yapılmıştır. Tablo 4.3’de kalibrasyon denklemleri ve ulaşılan gözlenebilme sınırı değerleri vardır.

Tablo 4.3 : Çalışılan metaller için kalibrasyon denklemleri ve zenginleştirme faktörleri

Ölçütler	Analitler			
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Teorik Kalibrasyon Denklemi	$Y = 0,0053x + 0,0004$	$Y = 0,1448x + 0,0002$	$Y = 0,0376x - 0,0002$	$Y = 0,0148x + 0,0002$
DeneySEL Kalibrasyon Denklemi	$Y = 1,0626x + 0,0007$	$Y = 36,1x + 0,0005$	$Y = 5,6529x - 0,0001$	$Y = 4,3407x + 0,0016$
Teorik ZF	200	250	150	300
DeneySEL ZF	200	249	150	293

- **ZF:** Zenginleştirme faktörü
- % RSD ≤ 5
- **Y:** Absorbans

Teorik zenginleştirme faktörleri Pb, Zn, Cu ve Fe için sırasıyla 200, 250, 150 ve 300 olarak bulunmuştur.

Yöntemin gözlenebilme sınırı tayininde 20 paralel kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 3 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü (Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \text{kör } x + 3.\text{skör}/Z.F.$ formülü dikkate alınarak hesaplandı) ve Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) için gözlenebilme sınırları sırasıyla; 2.22, 0.59, 2.32, 1.64 $\mu\text{g/L}$ olarak bulundu. Tayin sınırı ise $x = \text{kör } x + 10.\text{skör}/Z.F.$ formülü kullanılarak bulundu. Tablo 4.4’de verilmiştir. Aşağıdaki Tabloda verilen ‘‘GS’’ gözlenebilme sınırı, ‘‘TS’’ tayin sınırıdır.

Tablo 4.4 : Pb, Zn, Cu ve Fe için GS ve TS değerleri (N=10)

Mikroenjeksiyon Tekniği ile	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
G.S. µg/L	2.22	0.59	2.32	1.64
T.S. µg/L	5.41	0.98	3.63	3.17

4.6 Analitik Uygulama

Geliştirilen ön deriştirme musluk suyuna uygulandı. Bu örneklerde Pb, Zn, Cu ve Fe içeriği incelendi. Standart ekleme metodu ile sonuçların doğruluğu analiz edildi. Musluk suyu, Pamukkale Üniversitesi'ndeki Analitik Kimya Araştırma laboratuvarından alındı ve 0,45µm selüloz asetat membrandan (Millipore, Bedford, MA, USA) geçirilerek süzülerek hemen analiz edildi.

Tablo 4.5 : Standart ekleme yapılan musluk suyu örneğinde Pb, Zn, Cu ve Fe'in % geri kazanımları (N=4, Örnek hacmi:100 mL).

Analit	Eklenen, µg	Bulunan, µg	% Geri kazanım
Pb ²⁺	0	0,25	-
	4	4,25	100
	8	8,25	100
	16	16,75	103
Cu ²⁺	0	0,25	-
	1	1,24	99
	2	2,18	97
	4	4,41	104
Fe ³⁺	0	2,74	-
	2	4,6	93
	4	6,88	104
	5	7,89	103

Tablo 4.5 sonuçlarından da görüldüğü gibi kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Bu geri kazanım değerleri de yöntemin matriks etkilerinden fazla etkilenmediğini göstermektedir. Ancak laboratuvar musluk suyunda Zn ölçüm sonuçları tüm seyreltmelere rağmen hatalı çıkmıştır. Bu yüzden çinko için sonuçlar verilmemiştir.

Tablo 4.6 : Yöntemin Pamukkale, Karahayıt doğal kaynak suları ve BCR-715 standart referans maddeye uygulanması (N=3)

Örnekler	Analit Konsantrasyonu, µg/L, ortalama ± s			
	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
Pamukkale	57,4±4,2	15,9±1,1	6,8±0,3	31,9±1,2
Karahayıt	28,9±0,8	13,3±0,4	N.D.	60,1±9,2
BCR 715 Sertifikalı değer	3000	4000	900	490
BCR Bulunan	3030±70	4100±80	830±60	N.D.

*BCR 715 sertifikalı standart referans madde, N.D: Tayin edilemedi

Kolonlarda adsorban olarak kullanılan Chromosorb 105'in verimlilik süresi, adsorbanın tekrar tekrar kullanılmasından dolayı elementlerin geri kazanma verimindeki değişimler izlenerek araştırıldı. Yaklaşık 400 deriştirme işlemi uygulanmasına rağmen geri kazanma değerlerinde bir değişiklik gözlenmedi. Yapılan çalışma süresince kolona yerleştirilen Chromosorb 105 reçinesi değiştirilmeksizin kullanıldı.

4.7 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Zenginleştirme prosedüründe 1-(2-piridilazo)-2-naftol şelatlayıcısının kullanıldığı güncel farklı çalışmaların karşılaştırılması Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Geliştirilen yöntemin literatürle karşılaştırılması

Analitler	Metot ve Enstrümental Tayin	ZF	Tayin Sınırı (µg/L)	R.S.D (%)	Referanslar
In(III)	Naftalin üzerinde SPE/DDP	25-50	200	0.96	43
Co(II)	Surfaktan kaplı alümina üzerinde SPE/AAS	100	-	1.4-4.0	44
Ir(III)	Naftalin üzerinde SPE/ Spektrometri	40	20	1.1	45
Ni(II)	Surfaktan kaplı alümina üzerinde SPE/AAS	300	40	2.4	46
Cd(II)	Naftalin üzerinde SPE/DDP	40	70	0.98	47
Co	CPE/AAS	115	0.38	<10	48
Cu(II), Cd(II), Pb(II)	Amberlite XAD-2 üzerinde SPE/AAS	50	0.8-23.2	<5	49
Ni(II)	Amino karboksilik amfoterik reçine üzerinde SPE/DRS	-	50	<5	50
Cd(II)	Surfaktan kaplı alümina üzerinde SPE/AAS	100	0.024	1.6	51
Cu(II), Co(II)	CPE/CE	15.9-16.3	0.12-0,26	0.74-1.8	52
Pb(II)	Elektroanalitik/voltametri	-	15	<10	53
Hg(II)	Klormetil polistiren üzerinde SPE/AAS	100	0.4	2.1-3.0	54
Pb(II), Cd(II)	Chromosorb 106 üzerinde SPE/AAS	250	0.19-0.32	5-7	23
Pb(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III)	Chromosorb 105 üzerinde SPE/AAS	150 – 150 – 300 - 300	2.22- 2.32- 0.59- 1.64	<5	Bu çalışma

ZF: Zenginleştirme faktörü, CPE: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, SPE: Katı faz ekstraksiyonu, CE: Kapiler elektroforez, AAS: Atomik absorpsiyon spektrometrisi DDP: Diferansiyel pulse polarografisi, DRS: Cisimden yansımali spektroskopi

Tablo 4.7’den de görüldüğü gibi bu çalışmada Chromosorb 105 reçinesi kullanılarak çok büyük zenginleştirme faktörüne ulaşılmıştır. Tayin sınırlarının da diğer çalışmalardan daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca aynı anda dört ağır metal tayini yapılabilmektedir.

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, adsorbanın 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, Chromosorb 105 reçinesi dolgulu kolonda analitlerin 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile oluşturduğu şelatlarının alıkonması sağlandı. Yöntemin tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüm yapıldı. Yöntemin uygulaması Pamukkale ve Karahayıt atık suyu, musluk suyu ve sertifikalı referans standart madde (BCR-715 atıksu) örneklerinde gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

Amaçlanan katı faz ekstraksiyonunun optimizasyonu için yapılan deneylerde örnek pH'ı, ligant konsantrasyonu, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı. İlk olarak model çözeltilerde 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 (Şekil 4.4). Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) ve metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı ($R > \%95$) için en iyi pH'ın 9 olduğu bulundu.

Chromosorb 105 dolgulu kolonda analitlerin tutunmasına, ligant olarak PAN miktarının etkisi incelendi.

Çinko, bakır, kurşun ve demir iyonlarının geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi incelendi ve bu amaçla 25-300 mL aralığında olan model çözeltilerin herbiri pH 9'a tamponlanarak deriştirme işlemleri ligant ilave edilerek gerçekleştirildi. Model çözeltilerdeki analit miktarları örnek deneylerdeki gibi sabit alındı. Eluent olarak 2 M HNO₃ kullanıldı.

Chromosorb 105 dolgulu kolonda kurşun, çinko, bakır ve demir iyonlarının kantitatif geri kazanımında elüent türü ve hacminin etkisi incelendi. Tablo 4.1'de görüldüğü 2.0 M HNO₃'ün kantitatif geri kazanım sağladığı anlaşıldı. Her çalışma dört paralel yapıldı. Kantitatif geri kazanma değerleri 10 mL elüent hacmiyle elde edildi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali (Na⁺, K⁺) ve toprak alkali (Ca²⁺, Mg²⁺) katyonlarının, bazı anyonların (Cl⁻ ve CO₃²⁻) zenginleştirme işlemi uygulanacak metal iyonlarının reçinede tutunmasına etkileri incelendi. Yöntemin tolere edebildiği değerler, 10 ml model çözelti içerisinde, Na⁺ için 30 000 µg/mL, K⁺ için 20 000 µg/mL, Mg²⁺ için 10 000 µg/mL, Ca²⁺ için 15 000 µg/mL, Cl⁻ için 30 000 µg/mL, NO₃⁻ için 10 000 µg/mL, SO₄²⁻ için 10 000 µg/mL olarak bulundu. Sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

5.1 Çalışmanın Uygulama Alanı

Yukarıda önerilen metot analitik kimya uygulamaları üzerine çalışan laboratuvarlarda uygulanabilir. Katı faz ekstraksiyonu metodu kolay, hızlı, ucuz, çevre dostu bir zenginleştirme yöntemidir ayrıca kullanılan adsorbanlar pek çok kere tutma performanslarında herhangi bir düşme yaşanmaksızın kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sönmez S.**, 2010. Klorür katkılı poliprolün eser düzeydeki bakırın katı faz ekstraksiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 54s.
- [2] **Url-1** <<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>>, alındığı tarih 20.03.2011
- [3] **World Health Organization (WHO)**, 1996. *Trace Elements In Human Nutrition and Health*, Geneva , 7-211
- [4] **Habashi, F.**, 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. **2**, WILEY-VCH, Germany.
- [5] **Mertz, W.**, 1987. *Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition*, Vol. **1**, Academic Pres.
- [6] **Rojas, F. S., Ojeda, C. B., and Pav'n, J. M. C.**, 2004. On-line preconcentration of rhodiumo on an anionexchange resin loaded with 1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene thiocarbono-hydrazide and its determination in environmental samples, *Talanta*, **64**, 230–236.
- [7] **Mohammad, A., Keiichiro, F., and 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.
- [8] **Safavi, A., Abdollahi, H., Hormozi Nezhad, M. R., and 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.
- [9] **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.
- [10] **Turker., A. R., Bag. H., and Erdogan. B.**, 1997. Determination of iron and lead by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with sepiolite, *Fresenius J. Anal Chem.*, **357**, 351-353.
- [11] **Bermejo-Barrera, P., Martinez-Alfonso, N., and 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.
- [12] **Saraçoğlu, S., and Elci, 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.
- [13] **Bagheri, H., Mohammadi, A., and Selami, A.**, 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.
- [14] **Pourreza, N., and Hoveizavi, R.**, 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.
- [15] **Ercan, B.**, 2006. Polipirolün elektrokimyasal katı faz ekstraksiyon kolonu olarak kullanımı, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [16] **Fathi, S. A. M., and Yaftian, M. R.**, 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 Mat.*, **164**, 133–137.
- [17] **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.
- [18] **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 Mat.*, **162**, 1041-1045.
- [19] **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 Mat.*, **163**, 1298-1302.
- [20] **Dindar, M., Fathi, S. A. M., Yaftian, M. R., and Noushiranzadeh, N.**, 2010. Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands, *J. Hazard Mat.*, **179**, 289-294.
- [21] **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.
- [22] **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.
- [23] **Tuzen, M., Parlar, K., and Soylak, M.**, 2005. Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction, *J. Hazard Mat.*, **B121**, 79–87.
- [24] **Tuzen, M., Soylak, M., and Elci, L.**, 2005. Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on chromosorb 108, *Anal Chim Acta.*, **548**, 101–108.
- [25] **Duran, C., Gundogdu, A., V.N, Bulut., Soylak, M., Elci, L., H.B. Senturk., and Tufekci, M.**, 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 Mat.*, **146**, 347-355.
- [26] **Elci, 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 Mat.*, **149**, 331-337.
- [27] **Rajesh N., Manikandan, S.**, 2007. Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an amberlite XAD-1180 column, *Spectrochim Acta Part A*, **71**, 334-347.

- [28] **Sharman., R. K., and Pant, P.,** 2009. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin, *J.Hazard Mat.*, **163**, 295-301.
- [29] **Wiramanaden, Cheryl, I. E., Cullen, J. T., Ross R. S., and Orians J. K.,** 2008. Cyanobacterial copper-binding ligands isolated from artificial seawater cultures, *Mar Chem.*, **110**, 28-41.
- [30] **Lemos, V. A., and Baliza, P. X.,** 2005. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper, *Talanta*, **67**, 564-570.
- [31] **Memon, J. R., Memon, S. Q., Bhangar, M. I., and Khuhawar, M. Y.,** 2009. Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, *J. Hazard Mat.*, **163**, 511-516.
- [32] **Abdullah, M. A., Chiang L., and Nadeem M.,** 2009. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, **146**, 370-376.
- [33] **Ghaedi, M., Shabani, R., Shokrollahi, A., Montazerzohori, M., Sahraiean, A., and Soylak, M.,** 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 Mat.*, **170**, 169–174.
- [34] **Ziyadanogullari, R., Dolak, I., Tegin, I., and Guzel, R.,** 2009. Synthesis and preconcentration of amberlite XAD-4 resin modified by dithioethylenediamine, *Asian J. of Chem.*, **21**, 165-175.
- [35] **Minczevki, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R.,** 1982. *Seperation and preconcentration methods in inorganic trace analysis*, John Willey and Sons, New York
- [36] **Elçi, L.,** 2001. Eser element ders notları, Pamukkale Üniversitesi, Denizli
- [37] **Mizuike, A.,** 1983. *Enrichment techniques for inorganic trace analysis*, Springer-Verlag, Berlin
- [38] **Livkebabcı. A.,** 2007. N-benzoil-N-fenilhidroksilamin kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile Cu ve Fe iyonlarının FAAS ile tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 72s
- [39] **Höl, A.,** 2005. İnorganik arsenik deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Denizli, 94s
- [40] **Büyükbaz, H.,** 2004. Amberlite XAD 1180-PAN şelat yapıcı reçine kullanarak eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- [41] **Cantle, J. E.,** 1982. *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam
- [42] **Özcan, L.,** 2008. Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112s
- [43] **Taher. M. A.,** 2000. Differential pulse polarography determination of indium after column preconcentration with [1-(2-pyridylazo)-2-naphthol]-naphthalene adsorbent or its complex on microcrystalline naphthalene, *Talanta*, **52**, 301–309.

- [44] **Manzoori, J. L., Sorouradin, M. H., and Shabani, A. M. H.**, 1999. Atomic absorption determination of cobalt after preconcentration by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on surfactant-coated alumina, *Microchem. J.*, **63**, 295–301.
- [45] **Taher. M. A., Puri, S., Bansal, R. K., and Puri, B. K.**, 1997. Derivative spectrophotometric determination of iridium after preconcentration of its 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex microcrystalline naphthalene, *Talanta*, **45**, 411–416.
- [46] **Shemirani, F., and Abkenar, S. D.**, 2004. Preconcentration and determination of trace nickel using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina, *J. Anal Chem.*, **59**, 327–330.
- [47] **Taher. M. A.**, 2003. Differential pulse polarographic determination of cadmium after solid liquid extraction and preconcentration using PAN *Turk J. Chem.*, **27**, 529–537.
- [48] **Manzoori, J. L., and Karim-Nezhad, G.**, 2003. Sensitive and simple cloud-point preconcentration atomic absorption spectrometry: application to the determination of cobalt in urine samples, *Anal Sci.*, **19**, 579–583.
- [49] **Bermejo-Barrera, P., Nancy, M. A., Cristina, D. L., and Adela, B. B.**, 2003. Use of amberlite XAD-2 loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a preconcentration system for river water prior to determination of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by flame atomic absorption spectroscopy, *Microchim Acta*, **142**, 101–108.
- [50] **Kalyakina, O. P., Kononova, O. N., Kachin, S. V., and Kholmogorov, A. G.**, 2003. Sorption preconcentration and determination of nickel in wastes of heat power industry by diffuse reflection spectroscopy, *Bull. Korean Chem Soc.*, **24**, 173–177.
- [51] **Shemirani, F., and Akhavi, B. T. S.**, 2001. Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina, *Anal Lett.*, **34**, 2179–2188.
- [52] **Tang, A. N., Jiang, D. Q., and Yan, X. P.**, 2004. Cloud point extraction preconcentration for capillary electrophoresis of metal ions, *Anal Chim Acta.*, **507**, 199–204.
- [53] **Honeychurch, K. C., Hart, J. P., Cowell, D. C.**, 2001. Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry, *Anal Chim Acta.*, **431**, 89–99.
- [54] **Hafez, M. A. H, Kenawy, I. M. M., Akl, M. A., and Lashein, R. R.**, 2001, Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene–PAN (ionexchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **53**, 749–760.

VESİKALIK
FOTO

01.01.1984 Yılında İstanbul'da doğdum. Babamın görevi nedeniyle önce İzmir'de (1990 yılına kadar), sonrasında Çankırı'da yaşadım. İlk okulumu Çankırı Gazi İlkokulu'nda okudum. Aynı şehirde anadolu lisesini kazandım. 1996 yılında babam emekli olunca Denizli'ye yerleştik. Önce Yunus Emre Anadolu Lisesi ardından TEV Anadolu Lisesi'ne devam ettim ve TEV Anadolu Lisesi'nden mezun oldum (2002). 2003 yılında Pamukkale niversitesi Kimya Bölümünü kazandım. 2007 yılında mezun olduktan sonra yüksek lisansa başvurudum. 2007-2008 döneminde Yabancı Diller Meslek Yüksek Okulu'nda 1 yıl hazırlık okuduktan sonra yüksek lisansa başladım.

Ad Soyad: Serdar SARI

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 01.01.1984

Adres: Karaman 1748/3 S. No:6 Eknur İnşaat Seher Apt. Daire
No:3 Merkez / DENİZLİ

Lisans Üniversite: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü - 2007