

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

**1,6-BİS(2-KARBOKSİ ALDEHİT FENOKSİ)BÜTAN İLE  
MODİFİYE EDİLMİŞ AMBERLİT XAD-16  
REÇİNESİNDEN YARARLANILARAK KURŞUN,  
KADMIYUM, ÇİNKO, BAKIR VE NİKEL  
İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMELERİ VE  
ÇÖZELTİDEN AYRILMALARININ İNCELENMESİ**

**Elif VARHAN ORAL**

**DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR  
EKİM 2009**

## ÖZET

Bu çalışmada her biri ayrı ayrı çözelti ortamında bulunan Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları, modifiye Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandını içeren mini kolon kullanılarak zenginleştirildi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edildi. pH, geri alma çözeltisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızı, örnek çözeltisinin hacmi ve akış hızı, sorpsiyon kapasitesi gibi bazı faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi araştırıldı.

Deneysel olarak belirlenen en uygun şartlarda Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla %  $99 \pm 1.15$ ,  $100 \pm 1.40$ ,  $98 \pm 1.82$ ,  $100 \pm 2.15$ ,  $100 \pm 2.70$  olarak elde edildi (N=5). Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla 1.47, 1.19, 0.11, 0.33, 1.16  $\mu\text{g/L}$  olarak bulundu (3s,N=20). Yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırmak için  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi bazı matriks elementlerin geri kazanma verimine etkisi incelendi.

Önerilen yöntem, Dicle nehir suyu, Elazığ Maden çayı suyu, trafiğin yoğun olduğu yerlerden alınan otomobil egzoz partikülleri, Diyarbakır ilinde yetişen marul ve maydanoz gibi gerçek örneklerde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygulandı ayrıca önerilen yöntemin doğruluğu, standart referans madde analiz edilerek kontrol edildi.

## ABSTRACT

In this study, Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Ni(II) ions existing in different solutions have been preconcentrated separately by using mini column containing modified Amberlite XAD-16-1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane and determined by flame atomic absorption spectrometry. Effect of several parameters such as pH, sorption capacity, the type, volume and the flow rate of the elution solutions, the flow rate and the volume of the sample solution on the preconcentration efficiency have been investigated.

At optimum conditions determined experimentally, the recoveries of Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Ni(II) were found to be %  $99 \pm 1.15$ ,  $100 \pm 1.40$ ,  $98 \pm 1.82$ ,  $100 \pm 2.15$ ,  $100 \pm 2.70$  respectively (N=5). The limits of detection of Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Ni(II) in the determination by FAAS (3s, N= 20) were found to be 1.47, 1.19, 0.11, 0.33, 1.16  $\mu\text{g/L}$  respectively. In order to investigate the applicability of the method to real samples, the effect of some matrix elements such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  on the recovery have been investigated.

The proposed method has been applied for the determination of Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Ni(II) ions to the real samples such as Dicle river water, Elazığ Maden river, automobile exhaust particles obtained from the places where clouded traffic exist, romaine lettuce and parsley grown up in Diyarbakır. Furthermore the accuracy of the proposed method was tested by analysing standart reference material.

## TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim ve tez çalışmam sırasında bilgi ve desteği ile her zaman yanımda olup yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen danışman hocam Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI' na

Çalışmalarım boyunca bilgi ve bilimsel tecrübelerini esirgemeyen Siirt Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI' na

Tezimin deneysel aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Fırat Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI' ya

Sentezlemiş oldukları, orijinal maddeyi bu tezde kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Sait ERDOĞAN'a

Laboratuar çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. İbrahim DOLAK, Bircan ÇEKEN ve Şafak ÖZHAN KOCAKAYA'ya

Finansal desteğinden dolayı DÜBAP 06-FF-17 no' lu projeye,

Hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim, çok değerli aileme,

Tez çalışmam boyunca güler yüzünü ve anlayışını esirgemeyen sevgili eşim A. Selçuk ORAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	6
2.1. ESER ELEMENT TAYİN TEKNİKLERİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	6
2.1.1. Eser Element Analizleri.....	6
2.1.2. Eser Elementlerin Tayin ve Zenginleştirme Yöntemleri .....	7
2.1.2.1. Sıvı- Sıvı Özütleme Yöntemi.....	9
2.1.2.2. Elektrolitik Biriktirme Yöntemleri .....	9
2.1.2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme .....	10
2.1.2.4. İyon Değiştirme Yöntemi .....	11
2.1.2.5. Uçuculaştırma Yöntemi .....	13
2.1.2.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi .....	14
2.1.2.6.1. Kolon Tekniği .....	17
2.1.2.6.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	17
2.1.2.6.3. Çalkalama Tekniği .....	18
2.2. KROMATOĞRAFİ.....	18
2.2.1. Kolon Kromatografisi.....	19
2.3. ADSORPSİYON .....	19

2.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	20
2.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	20
2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	21
2.3.3.1. pH.....	21
2.3.3.2. Sıcaklık .....	21
2.3.4. Adsorpsiyonda Yapısal Özelliklerin Etkisi .....	21
2.3.5. Dağılma Kuvvetleri .....	22
2.3.6. Adsorpsiyona Etki Eden Adsorban Özellikleri.....	22
2.4. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ.....	25
2.5. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ .....	27
2.6. ATOMİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ.....	42
2.6.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	42
2.6.1.1. Absorpsiyon İlkeleri.....	44
2.6.1.2. Analiz için Hat Seçimi .....	45
2.6.2. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopi.....	46
2.6.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar .....	47
2.6.2.2. Alevlerin Özellikleri .....	47
2.6.2.2.1. Atomik Spektroskopide Alev Türleri.....	49
2.6.2.2.2. Alev Sıcaklığının Etkileri.....	49
2.6.2.2.3. Alevlerde Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları.....	50
2.6.2.2.4. Alevde İyonlaşmalar .....	50
2.6.3. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	51
2.6.3.1. Çizgi Kalınlıkları .....	51
2.6.3.1.1. Doppler Genişlemesi .....	52

2.6.3.1.2. Basınç Genişlemesi .....	52
2.6.3.2. Dar Çizgi Kalınlıklarının Absorbans Ölçümlerine Etkisi .....	53
2.6.3.3. Işık kaynakları .....	53
2.6.3.3.1. Oyuk – Katot Lambaları .....	53
2.6.3.3.2. Elektrotsuz- Boşalım Lambaları .....	54
2.6.3.4. Kaynak Modülasyon .....	55
2.6.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi için Cihazlar .....	56
2.6.3.5.1. Fotometreler .....	56
2.6.3.5.2. Spektrofotometreler .....	57
2.6.3.6. Girişimler .....	57
2.6.3.6.1. Fiziksel Girişimler .....	58
2.6.3.6.2. Spektral Girişimler .....	58
2.6.3.6.3. Kimyasal Girişimler .....	59
2.6.3.6.4. İyonlaşma Etkileri .....	59
2.6.3.6.5. Zemin Girişimleri .....	60
2.6.3.7. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin .....	62
2.6.3.7.1. Kalibrasyon Yöntemi .....	63
2.6.3.7.2. Standart Ekleme Yöntemi .....	63
2.6.3.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler .....	65
2.6.3.8.1. Duyarlık .....	65
2.6.3.8.2. Doğruluk .....	65
2.6.3.8.3. Kesinlik .....	66
2.6.3.8.4. Gözlenebilme Sınırı .....	67
2.6.3.8.5. Tayin Sınırı .....	68
2.7. AĞIR METALLERİN ÖZELLİKLERİ .....	69

2.7.1. Ağır Metallerin Etki Yolları .....	69
2.7.2. Ağır Metal Zehirlenmesinin Etkileri .....	70
2.7.3. Bazı Ağır Metaller ve Özellikleri .....	71
2.7.3.1. Kadmiyum.....	71
2.7.3.1.1. Vücuda Alınma Yolları .....	71
2.7.3.1.2. Kullanım Alanları.....	72
2.7.3.2. Nikel.....	72
2.7.3.2.1. Vücuda Alınma Yolları .....	73
2.7.3.2.2. Kullanım Alanları.....	75
2.7.3.3. Çinko.....	75
2.7.3.3.1. Vücuda Alınma Yolları .....	75
2.7.3.3.2. Kullanım Alanları.....	76
2.7.3.4. Kurşun.....	76
2.7.3.4.1. Vücuda Alınma Yolları .....	76
2.7.3.4.2. Kullanım Alanları.....	79
2.7.3.5. Bakır.....	80
2.7.3.5.1. Vücuda Alınma Yolları .....	80
2.7.3.5.2. Kullanım Alanları.....	82
3. MATERYAL VE METOT .....	83
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	83
3.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	83
3.1.2. pH Metre.....	83
3.1.3. Mikrodalga Fırın.....	84
3.1.4. FTIR Spektrometersi .....	84
3.1.5. Elementel Analiz .....	84



3.1.6. Peristatik Pompa .....	84
3.1.7. Deiyonize Su Cihazı .....	84
3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları .....	84
3.2.1. Kadmiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L .....	84
3.2.2. Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L .....	85
3.2.3. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L .....	85
3.2.4. Nikel Stok Çözeltisi, 1000 mg/L .....	85
3.2.5. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L .....	85
3.2.6. Sodyum Stok Çözeltisi, 100.000 mg/L.....	86
3.2.7. Potasyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L .....	86
3.2.8. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L .....	86
3.2.9. Magnezyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L .....	86
3.3. Standart Çözeltiler .....	86
3.3.1. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2M .....	87
3.3.2. Nitrik Asit Çözeltisi, 2M .....	87
3.3.3. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1M.....	87
3.3.4. Nitrik Asit Çözeltisi, 1M .....	87
3.3.5. Hidroklorik Asit Çözeltileri (0.1,0.25,0.5 M).....	87
3.3.6. Nitrik Asit Çözeltileri (0.01, 0.1, 0.25, 0.5 M).....	88
3.3.7. Sodyum Hidroksit Çözeltisi, 1M .....	88
3.3.8. Sodyum Hidroksit Çözeltisi (0,01, 0,1, 0,25 M) .....	88
3.4. Kapların Temizliği .....	88
3.5. Amberlit XAD-16' nın Hazırlanışı.....	89
3.6. 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Sentezi.....	90
3.7. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Sentezi .....	90

3.7.1. FTIR Spektrumları.....	92
3.7.1.1. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) Ligandı'nın Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin IR Spektrumları.....	94
3.7.2. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Ligandının Elementel Analiz Sonuçları .....	98
3.8. Katı Faz Özütleme Kolonunun Hazırlanması .....	98
3.9. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi .....	99
3.10. Deneyler ve Sonuçlar .....	100
3.10.1. Analitlerin Kolonda Alıkonmalarına pH' nın Etkisi .....	102
3.10.2. Analitlerin Geri Kazanılmasına Eluent Türü, Derişimi ve Eluent Hacminin Etkisi .....	103
3.10.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Adsorban Miktarının Etkisi .....	107
3.10.4. Analitlerin Geri Kazanılmasında Örnek Akış Hızının Etkisi .....	108
3.10.5. Analitlerin Geri Kazanılmasına Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi .....	109
3.10.6. Analitlerin Geri Kazanılmasında Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi.....	110
3.10.7. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Ligandının Adsorban Olarak Yeniden Kullanılabilirliği .....	111
3.10.8. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözelti Hacminin Etkisi .....	112
3.10.9. Zenginleştirme Faktörü.....	114
3.10.10. Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonları için En Uygun Geri Kazanma Verimlerinin Sağlandığı Çalışma Koşulları .....	114

3.10.11. Kurşun, Kadmiyum, Çinko, Bakır ve Nikel için Yöntemin Kesinliği	117
3.10.12. Analitlerin Geri Kazanılmasına Yabancı İyonların Etkisi.....	118
3.11. Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması .....	120
3.11.1. Maden Çayı Analizi.....	120
3.11.2. Dicle Nehir Suyu Analizi.....	121
3.11.3. Dicle Nehir Suyu Örneğine Analit Ekleme Yöntemi .....	122
3.11.4. Marul Analizleri.....	124
3.11.5. Maydanoz Analizleri .....	125
3.11.6. Otomobil Egzos Partikülleri .....	126
3.11.7. Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Tayini .....	127
3.12. Analiz Elementleri için Gözlenebilme sınırı (LOD) .....	128
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	129
5. SONUÇLAR .....	143
6. KAYNAKLAR .....	145
ÖZGEÇMİŞ .....	161

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Standart ekleme eğrisinden örnekteki bilinmeyenin derişiminin bulunması .....	64
Şekil 3.1. İlhan, S. ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (1)' in mekanizması .....	90
Şekil 3.2. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan'ın (5) mekanizması .....	91
Şekil 3.3. Amberlit XAD-16 kopolimeri (2)'nin IR spektrumu .....	92
Şekil 3.4. Amberlit XAD-16-NO <sub>2</sub> (3)'ün IR spektrumu .....	92
Şekil 3.5. Amberlit XAD-16-NH <sub>2</sub> (4)'ün IR spektrumu .....	93
Şekil 3.6. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandı (5)'in IR spektrumu.....	93
Şekil 3.7. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının metallere oluşturduğu komplekslerin yapısı (6) M; Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) .....	94
Şekil 3.8. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Pb kompleksinin IR spektrumu .....	95
Şekil 3.9. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Cd kompleksinin IR spektrumu .....	95
Şekil 3.10. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Zn kompleksinin IR spektrumu .....	96
Şekil 3.11. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu .....	97

<b>Şekil 3.12.</b> Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu .....	97
<b>Şekil 3.13.</b> Cd(II) , Zn(II) ve Cu(II) İyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi .....	102
<b>Şekil 3.14.</b> Pb(II) ve Ni(II) İyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi .....	103
<b>Şekil 3.15.</b> Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi .....	107
<b>Şekil 3.16.</b> Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi .....	108
<b>Şekil 3.17.</b> Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi .....	109
<b>Şekil 3.18.</b> Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi .....	109
<b>Şekil 3.19.</b> Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılması çalışmalarında adsorbanın yeniden kullanılabilirliği .....	112
<b>Şekil 3.20.</b> Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılması çalışmalarında adsorbanın yeniden kullanılabilirliği.....	112
<b>Şekil 3.21.</b> Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi .....	113
<b>Şekil 3.22.</b> Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi .....	114

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Amberlit XAD kopolimerlerinin bazı özellikleri .....	26
Çizelge 2.2. Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması .....	48
Çizelge 2.3. Atomik spektroskopide kullanılan alevler .....	51
Çizelge 3.1. Çalışılan elementler için aletsel parameterler .....	84
Çizelge 3.2. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 0.25, 0.5 ve 1.00 M HCl ile 3, 5 ve 10 mL hacimler kullanıldığı zaman elde edilen geri kazanma yüzdeleri .....	105
Çizelge 3.3. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 0.25, 0.5 ve 1.00 M HNO <sub>3</sub> ile 3, 5 ve 10 mL hacimler kullanıldığı zaman elde edilen geri kazanma yüzdeleri .....	106
Çizelge 3.4. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasite değerleri .....	111
Çizelge 3.5. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirme faktörleri.....	115
Çizelge 3.6. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için en uygun geri kazanma verimlerinin sağlandığı çalışma koşulları .....	116
Çizelge 3.7. En uygun şartlarda Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği .....	117
Çizelge 3.8. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasına yabancı iyonların etkisi .....	119
Çizelge 3.9. Elazığ Maden Çayı suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi .....	120

<b>Çizelge 3.10.</b> Dicle nehir suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi .....	121
<b>Çizelge 3.11.</b> Dicle Nehir suyu örneğine belirli konsantrasyonlarda analit ekeldikten sonra elde edilen değerler .....	123
<b>Çizelge 3.12.</b> Diyarbakır ilinde yetişen marul örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi .....	124
<b>Çizelge 3.13.</b> Diyarbakır ilinde yetişen maydanoz örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi.....	125
<b>Çizelge 3.14.</b> Trafığın yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülleri örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi.....	126
<b>Çizelge 3.15.</b> Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini .....	127
<b>Çizelge 3.16.</b> Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için gözlenebilme sınırı değerleri.....	128

## 1. GİRİŞ

“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 (mg/L) ve ppb ( $\mu$ g/L) tanımlarını vermiştir.<sup>1</sup> Bugünkü yaygın kullanımda ise %  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser, %  $10^{-6}$ ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir.

“Eser element analizi”, organik ve inorganik örneklerde ppm (mg/L) ve ppb ( $\mu$ g/L) derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir. Eser analiz, daha geniş anlamda kullanılmakta olup, eser düzeydeki inorganik ve organik bileşiklerin tayinlerini kapsamaktadır.

Eser metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli rolleri vardır. Canlı organizmaların fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri için organizmada bulunan eser elementlerin belirli miktarlarda olması gerekir. Eser elementlerin bu miktarlardan az veya çok olması halinde canlı organizma zarar görür. Bu nedenle, su, biyolojik dokular, gıda, çevre gibi örneklerde eser metallerin tayini ve bu tayinler için yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya dalının en yaygın çalışma konularından biri haline gelmiştir. Eser elementlerin gerçek örneklerde düşük derişimlerde bulunmaları, örneğin fiziksel halinin tayin yöntemine uygun olmayışı ve ortamda



bulunan yabancı iyonların matriks etkilerinden dolayı eser düzeydeki elementlerin tayini hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS' de çoğu zaman mümkün değildir. Karmaşık matriksler alevli AAS ile tayinlerde de problem oluşturmaktadır.

Bu belirtilen güçlüklerin giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi işlemler ve alet tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır.<sup>2-7</sup>

Ön işlemler sırasında eser elementin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemlerine “Zenginleştirme” denir. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi (ekstraksiyon), iyon değiştirme kromatografisi, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, katı faz özütleme (ekstarksiyon) ve elektro biriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>8</sup>

Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, katı fazın tekrar kullanılabilirliği, hızlı, ucuz, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ve çevre kirliliği açısından daha az riskli olmasından dolayı, etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Katı faz özütleme yöntemi, bir kolon içerisine sabit faz olarak kullanılan katı fazın doldurulması ve kolon boyunca sıvı örneğin geçirilmesi şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı faz özütleme yöntemi, katı faz içerisinden sadece bir sıvı örneğin geçirilerek özütlenmesi ile sınırlı değildir. Katı tanecikler tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir çözücü sıvı ile yıkanarak kolondan uzaklaştırılırlar. Maddelerin tamamını elue etmek için gerekli olan çözücü hacmi, orijinal örnek hacminden çok daha küçüktür.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşunu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18, silikajel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir. Kolon işlemlerinde iyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olarak kullanılanları Amberlit XAD serisi reçinelerdir.<sup>8</sup>

Bu çalışmada, Amberlit XAD-16, İlhan, S. ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan<sup>9</sup> ile modifiye edilmesi, elde edilen modifiye Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan şelat reçinesinin adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır. Sentezlenecek olan modifiye Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan'ın karakterizasyonun IR (Infrared) spektrumu ve element analizi ile yapılması amaçlanmıştır.

Çalışmamızda, sentezlemeyi hedeflediğimiz Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının, adsorban olarak kullanılması, belirli konsantrasyonlarda hazırlanan kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarını içeren sentetik örnek çözeltilerinin, kolondan belirli koşullarda geçirilmesi, eser düzeydeki bu metallerin tayin edilmesi için yöntem geliştirilmesi ve belirtilen elementler için en uygun zenginleştirme şartlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Geri kazanma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, elementlerin adsorban yüzeyinde hangi pH'da tutunacağı, ikincisi ise adsorban yüzeyinde tutunan elementlerin geri kazanılmasında kullanılan çözücülerin cinsi ve derişimidir. En uygun pH'yı belirlemek amacı ile hidronyum iyonunun geri kazanma verimine etkisinin incelenmesi, en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığı ve belirlenen en uygun pH'ta en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişiminin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Kolon tekniğinde adsorban üzerinde tutunacak olan metal iyonlarının geri kazanma verimine; adsorban miktarı, örnek çözelti hacmi ve kolondan geçirilen örnek çözeltisinin akış hızı da etki yapacağından bunların etkisinin de incelenmesi amaçlanmıştır.

Sadece tayin elementini içeren sulu sentetik örnekler ile yapılan çalışmalara ilaveten gerçek örnekler ile çalışmaların yapılması da amaçlanmıştır. Çünkü gerçek örnekler ile çalışıldığında çözelti ortamında birçok iyon bulunmaktadır ve bu iyonların çalışılan elementin geri kazanma verimine etkileri söz konusu olabilir. Bu sebeple kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları için geliştirilecek olan zenginleştirme yönteminin kullanımında, bazı iyonların bozucu etki yapıp yapmadıklarının ayrı ayrı araştırılması amaçlanmıştır.

Geliştirilecek olan zenginleştirme yönteminin, Dicle nehir suyu, Elazığ Maden Çayı, Diyarbakır ilinde yetişen marul, maydanoz örnekleri ve trafiğin yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülleri gibi gerçek örneklerle uygulanması amaçlanmıştır.

Geliştirilecek olan zenginleştirme yönteminin, hem doğruluğunu hem de uygulanabilirliğini göstermek amacıyla yöntemin standart referans maddeye (NCS-DC 73350) uygulanması, ayrıca Dicle nehir suyu örneğine standart ekleme yöntemi kullanılarak yöntemin doğruluğunun tespit edilmesi ve yönteminin performansı hakkında bilgi vermesi açısından kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel için yöntemin kesinliğinin ve metallerin gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. ESER ELEMENT TAYİN TEKNİKLERİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ**

#### **2.1.1. Eser Element Analizleri**

Bugün analitik kimyanın en önemli çalışma alanı haline gelmiş olan eser analiz çalışmaları, 25- 30 yıl öncesine kadar yaygın değildi. Çünkü 30 yıl öncesine kadar analitik ve klinik laboratuvarların donanımı eser elementlerin tayini için yetersizdi. Son 30 yılda bir yandan yüksek saflıktaki reaktif ve kimyasal maddelerin üretimindeki gelişmeler ve temiz laboratuvarların yapımı, diğer yandan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, toplam yansıtmalı x- ışını floresans analizi, indüktif eşlemeli plazma emisyon spektroskopisi ve bunun kütle spektroskopisiyle bağlantısı ile yüksek tayin kapasiteli analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Özellikle eser maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi tekniklerindeki ilerlemeler bu gelişmelere eklenince ppb hatta daha düşük derişimlerdeki elementlerin tayini mümkün olabilmıştır. Bu gelişmeler yaşam yönünden önemli elementlerin araştırılmasına olanak sağlamıştır.

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütünü gelişimi teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bunun tersi olarak da, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimleri hakkında daha doğru bilgi

sağlaması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojide gelişmelere sebep olmuştur.<sup>1</sup>

“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 (mg/L) ve ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) tanımlarını vermiştir<sup>1</sup>. Bugünkü yaygın kullanımda ise %  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser, %  $10^{-6}$ ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir.

“Eser element analizi”, organik ve inorganik örneklerde ppm (mg/L) ve ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir. Eser analiz, daha geniş anlamda kullanılmakta olup, eser düzeydeki inorganik ve organik bileşiklerin tayinlerini kapsamaktadır.

### **2.1.2. Eser Elementlerin Tayin ve Zenginleştirme Yöntemleri**

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

Elektroanalitik eser metal tayinleri 30'dan fazla elemente uygulanabilir. Elektroanalitik yöntemler arasında anodik sıyırma voltametri en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Metal iyonu tayini ve türleme için sıyırma voltametrisinin kullanılması, tekniğin hassasiyeti ve seçiciliği bakımından idealdir. Son yıllarda iyon seçimli elektrotlardaki hızlı gelişmelerle, potansiyometrik ölçümlerin kullanım alanları artmış ve günümüzde analitik kimyacılar için önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Genellikle alevli AAS ile uygun matrislerde mg/L düzeyindeki eser element tayinleri doğrudan yapılabilir. Katı örneklerin çözülmesinde kullanılan asitleri de içeren yüksek matris bileşenleri, sulu ortamda hazırlanan kalibrasyon standartlarının kullanıldığı yöntemlerde tayinlerin doğruluğunu bozar. Elektrotermal atomlaştırıcı AAS' de bir çok element için bu derişim  $\mu\text{g/L}$  düzeyine düşmektedir. Ancak elektrotermal atomlaştırıcı AAS' de matris etkileri, eser element tayininde alevli AAS' ye göre daha büyük problem oluşturur. Sonuç olarak  $\mu\text{g/L}$  düzeyindeki elementlerin tayini hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS' de sırasıyla düşük derişim ve matris etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Bu problemler sebebiyle, eser element analizinde tayin öncesi bir derişirme-ayırma (zenginleştirme) işleminin uygulanması zorunludur.

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin aletin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemi kaçınılmazdır. Zenginleştirme işlemleri ile analit hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, katı faz ekstraksiyonu ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>10-15</sup>

### **2.1.2.1. Sıvı- Sıvı Özütleme Yöntemi**

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi basitliği, yaygın ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar.<sup>16-20</sup>

Sıvı-sıvı özütleme yönteminde iki tür uygulama vardır. Birinci tür uygulamalarda ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eser elementler sulu faza bırakılır. İkinci tür uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler şelatları veya değişik iyonik kompleksleri halinde organik faza geçirilir. İkinci tür uygulama daha çok tercih edilir. Özellikle eser element çalışmalarında, analit geri özütleme ile organik fazdan sulu faza çekilir. Çünkü tayin basamağında organik faz her zaman uygun bir ortam oluşturmaz. Özütleme işlemi için analit yüksüz veya çözücüye uygun bir yapı içine alınmalıdır. Şelat, iyon çifti ve kovalent yapılar uygun ortam olarak belirtilebilir. Bu özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılım katsayısını, metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişken etkiler ve seçicilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.<sup>12-14</sup>

### **2.1.2.2. Elektrolitik Biriktirme Yöntemleri**

Bu yöntem, çeşitli elektrolit çözeltilerden eser derişimlerdeki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir.<sup>21,22</sup>



Uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle eser derişimdeki ağır metaller toplanabilir. Elektrotta toplanmış olan ağır metaller anodik sıyırma veya çözüme, kimyasal ve fiziksel işlemlerle çözüme veya ayırma yöntemleri ile geri alınır. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, elektrolit ve örneğin bileşimi etki eder. Genellikle çalışma elektrodu olarak Pt, Pt alaşımları, karbon çubuk kullanılabilir. Elektroliz 1-2 A' lik akım ve 5-20 V' luk gerilimle yapılır.<sup>8</sup>

### **2.1.2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme**

Birlikte çöktürme yönteminin esası, büyük yüzey alanlı inorganik ve organik karakterli çökelek oluşturarak, eser elementlerin bu çökeleklerin yüzeyinde adsorplanmalarına dayanır. Elementlerin ayrılmasında çöktürme metotlarının kullanımı, sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metotları çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.<sup>23-25</sup>

Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile nicel olarak ayrılmasında kolektör denilen taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve deneysel şartlara bağlıdır. Buna göre birlikte çökme, hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir. Taşıyıcı ve eser maddeler benzer kimyasal özellik gösterirlerse, birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapısı gösterebilirler. Asit ve baz özelliği gibi zıt

özellikler gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşikler oluşumu ile sonuçlanır.

Kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, hapsolma ihtimali azalacağı için birlikte çökme o kadar çok olur. Kristal oluşumu hızlı yapıldığında ise kristal hızla büyürken çökelek yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolacağı için birlikte çökme azalır.

Eser elementlerde adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmemesi oluşan çökeleğin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelek oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltisine, santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı katılmalıdır. İlave edilen taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Pratikte 50-200 mL' lik numune çözeltisi için 2-5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü matriks miktarı fazla olduğu için matriksi çöktürecek reaktif miktarı büyük olup, kirlenme riski artar. Ayrıca matriks bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.<sup>12-14</sup>

#### 2.1.2.4. İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta bulunduğu çözeltili içerisinde pozitif iyonların pozitif iyonlarla negatif iyonların negatif iyonlarla yani aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi temeline dayanır.<sup>26-29</sup> İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan elementler örnek çözeltilisine göre daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir.

İyon değiştirme yönteminde kullanılan katı maddelerin genel özelliği suda çözünmeyen büyük molekülü doğal ve yapay maddeler olmasıdır. Bunlar organik ve inorganik diye ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar; killer ve zeolitlerdir. Genel olarak  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  formülü ile gösterilen zeolitler, yapılarında bulunan sodyum iyonlarını demir, mangan ve magnezyum gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahiptirler. Organik iyon değiştiriciler ise yapılarında sayılamayacak kadar çok iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren çapraz bağlı, büyük molekülü polimer maddelerdir. Organik iyon değiştirici olarak kullanılan reçineler katyon veya anyon değiştirici özelliklere sahip olabilirler. Bu yüzden analiz edilecek elementin anyonik veya katyonik oluşuna göre uygun reçine seçilir.

Genellikle iyon değiştiricilerde seçimlilik azdır. Seçimliliği, iyon yükü, cinsi ve büyüklüğü etkiler. Bir reçinenin iyon değiştirme kapasitesi birim kütledeki fonksiyonel grup sayısı ile ilgilidir. Yüksek kapasiteli reçineler daima tercih edilir. İyon değiştirme dengesinin hızlı kurulması istenir. Aksi takdirde örneğin akış hızıyla

değiştirme hızı çok farklı olursa örnek, kolondan uzaklaşınca kadar değiştirme gerçekleşmeyebilir. İyon değiştirme reaksiyonunun tam tersinir olması istenir. Bu reçinenin tekrar kullanımı için önemlidir. Isı etkisiyle reçine bozulmamalıdır. Çünkü bazı iyon değiştirme işlemlerinin, örneğin niteliği gereğince sıcak ortamlarda yapılması gerekebilir. Reçine su ile şişme göstermemelidir. Aksi takdirde hem yüzey özellikleri bozunur hem de daha fazla yer işgal eder. Bütün bunlar göz önüne alındığında, iyon değiştirici reçine seçerken seçimlilik, iyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştirme hızı, iyon değiştirme işleminin tersinirliği, fiziksel inertlik ve reçinenin şişme özellikleri dikkate alınmalıdır.<sup>2,15</sup>

#### **2.1.2.5. Uçuculaştırma Yöntemi**

En eski analitik ayırma ve zenginleştirme tekniklerinden birisidir. Kolay uçucu ve kolayca uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen elementlere uygulanır. Ancak metallerin uçuculaştırma ile zenginleştirmeleri inorganik eser analizde yaygın değildir<sup>30,31</sup>. Uçurma ile ayırma çalışmalarının başarılı olabilmesi için matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir.

Eser elementlerin uçurulması çalışmaları, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır. Uçurma ile ayırma işlemi, hem matriks, hem de eser element uçurularak yapılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.<sup>12-14</sup>

### 2.1.2.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alan katı faz özütleme yöntemi, matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz veya yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir.<sup>32,33</sup>

Bunlar;

- Katı faz özütleme yöntemi kolonda yapıldığında, analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Kolonda alıkonan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun eluentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.
- Katı faz özütleme yönteminde eluent olarak inorganik ve sıvı organik çözücülerin çok küçük hacimleri kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması, önemli çevresel sorunlar doğurur. Organik çözücüler büyük hacimlerde kullanıldığı zaman tayin edilecek türün kirlenme riski artar.

- Katı faz özütleme yönteminin en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar kullanılabilmesidir.
- Katı faz özütleme yönteminin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.
- Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri. Yapay katılar ise; aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değışir. Örneğın, toz halindeki katılarda yüzey büyüklüğü sebebiyle adsorplama kapasitesi artış gösterir. Bu sebeple tanecik büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelerin uğradıkları ön işlemlere de (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Örneğın, basınç altında üzerinden su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür, bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.

Diğer bir faktör de adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Bunlar adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştireceğinden adsorplanan madde miktarını da değiştirir.

Adsorban maddeler polar (alumina, silika jel, cam, zeolitler gibi) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit gibi) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir.

Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.<sup>34</sup>

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır.

Katı faz özütleme yöntemi genelde üç şekilde uygulanır.

### **2.1.2.6.1. Kolon Tekniği**

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde yaygın olarak kolon tekniği uygulanır. Kolonda katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Adsorbanların çoğu polimerik maddelerdir. Adsorbanlar eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir. Eser analizlerde genellikle, 100 – 500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Kolonda tutunan analitin elüsyonu için gereken çözeltilinin hacminin küçük olmasından dolayı 1000 kata varan zenginleştirme faktörleri kolaylıkla elde edilebilir.

### **2.1.2.6.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği**

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde analit çözeltilisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun eluent ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanır. Katı faz özütleme yöntemi için kullanılan membranlar 25-47 mm iç çapında, çok küçük tanecik boyutlu (8 µm) adsorbanların % 90'ını içeren 0,5 mm kalınlıktadır. 47 mm membran disk, yaklaşık 500 mg adsorban içerir ve aynı miktar adsorban içeren kolonlardaki gibi standart bileşikler için benzer toplama etkinliğine sahiptir.<sup>39</sup>



### 2.1.2.6.3. alkalama Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, adsorban ilave edilerek belirli süre birlikte alkalanırlar. alkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra çözelti analizine uygun teknikler kullanılarak tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorban uygun bir çözücü kullanılarak çözelti haline getirilmelidir. Dağılma katsayısı büyük elementlerin zenginleştirilmesinde bu uygulama faydalıdır.

## 2.2. KROMATOGRAFİ

Kromatografi, bir karışımında bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbiriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Çeşitli maddelerin hareketli faz yardımıyla, sabit faz üzerinde, değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır.<sup>40</sup> Hareketli faz, sıvı ya da gaz karışımından meydana gelebilir. Sabit faz ise katı ya da katı madde tarafından tutulan bir sıvıdır. Bu yöntemlerle birbirinden ayrılmaları çok zor olan maddeleri, saf olarak ayırmak mümkündür.

Kromatografi, ayırmada etkin olan maddelerine göre; adsorbsiyon, dağılma, iyon değişimi ve jel kromatografisi olmak üzere dörde ayrılır. Ayrıca kromatografi, hareketli ve sabit fazın cinsine göre de kâğıt, ince tabaka, kolon ve gaz kromatografisi olarak dörde ayrılır.<sup>41,42</sup>

### 2.2.1. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografi yönteminde kullanılan kolonlar, camdan yapılmış musluklu bir tüp boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Gözenekli disk veya cam pamuğu üzerinde sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Kolonun içerisine dolgu maddesi, çözücü ve ayırmak istediğimiz maddelerimizi sırasıyla koyduktan sonra, yukarıdan çözücüyü ekleyerek, istediğimiz maddeyi çözelti halinde kolondan ayırabiliriz. Kolon kromatografisinde, çözücüyü ya da maddemizi yukarıdan eklerken dolgu maddesinin yüzeyini bozmamaya dikkat etmeliyiz. Bunu sağlamak için çözücüyü ve maddemizi yavaşça ve damla damla eklemeliyiz. Kolonun aşağısında madde akışı başladığında ise, uygun bir başlıkla beraber çözücümüzü de akış hızına uygun olarak kolonun yukarisından damlatmalıyız. Eğer çözücünün kolon üzerinde yürümesini hızlandırmak istiyorsak, kolonun yukarisından hava verebiliriz. Buna da flash kromatografi denir. Kolondan elüsyonla alınan bileşenler uygun analiz yöntemleriyle tayin edilir.<sup>41,42</sup>

### 2.3. ADSORPSİYON

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayıcı maddeye de adsorban ya da adsorblayıcı madde adı verilir. Sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Genel olarak adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır.

### **2.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır.

### **2.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağ oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir, bu yüzden adsorpsiyon ve desorpsiyon yavaştır. Termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun yavaş olmasından dolayı, kromatografik ayırmalar için kimyasal adsorpsiyon çok uygun değildir.<sup>43</sup>

### **2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

#### **2.3.3.1. pH**

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

#### **2.3.3.2. Sıcaklık**

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### **2.3.4. Adsorpsiyonda Yapısal Özelliklerin Etkisi**

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Adsorpsiyon olayında adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri önemlidir.

Adsorplayıcı maddeler, alümina, silikajel, cam, zeolitler, Amberlit XAD-7, XAD-8 reçineleri gibi polar ya da kömürler, parafin, plastikler, grafit, Amberlit XAD-4, XAD-16 reçineleri gibi apolar karakterli olabilir. Polar adsorplayıcılarda elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar adsorplayıcılarda daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Dolayısıyla adsorplanan maddelerin elektrik yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayında etkilidir. Polar adsorbanlar doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Polar adsorbanlar, yüzey pH'ına bağlı olarak asidik veya bazik olarak sınıflandırılır. Bazik adsorbanlar (alümina), asidik maddeleri adsorplarken, asidik adsorbanlar (silika) büyük ölçüde bazik maddeleri adsorplar.<sup>43,44</sup>

### **2.3.5. Dağılma Kuvvetleri**

Kromatografik yöntemlerde çalışılan analit iki faz arasında bir dağılım gösterir. Bu dağılım her iki faz molekülleri ve analit molekülleri arasındaki kuvvetlerin dengelenmesiyle sağlanır. Bu kuvvetler analit ve çözücü moleküllerinin sabit veya indüktif elektriksel alanlardan ileri gelen polar kuvvetler olabileceği gibi London dispersiyon kuvvetleri de olabilir. Dağılma kuvvetlerine etki eden faktörler; dispersif etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağı etkileşimleri ve yük transfer kompleksi oluşumu olarak belirtilebilir.<sup>43,44</sup>

### **2.3.6. Adsorpsiyona Etki Eden Adsorban Özellikleri**

Adsorplayıcı maddenin yüzey özellikleri, adsorbanın kimyasal bileşiminden, kristal yapısından ve fiziksel özelliklerinden etkilenir. Adsorbanın bu özelliklerinin

bilinmesi adsorbanın türünü ve seçimliliğini belirlemede önemlidir. Adsorbanlar polar ve apolar olmak üzere ikiye ayrılabiliriz. Polar adsorbanlar, apolar adsorbanlara göre farklılıklar gösterirler. Apolar adsorbanlar üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon olayında dispersiyon kuvvetleri etkilidir ve bu adsorbanlar üzerinde polar moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşmez.

Metal oksitler ve oksitlenmiş odun (mangal kömürü) gibi polar adsorbanlar, doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Polar adsorbanlar, yüzey pH' na bağlı olarak asidik veya bazik olarak sınıflandırılırlar. Bazik adsorbanlar (alümina), asidik maddeleri adsorplarken, asidik adsorbanlar (florisil, silika vb.) büyük ölçüde bazik molekülleri adsorplar.<sup>43,44</sup>

Kromatografik adsorbanlar genellikle mikro gözenekli yapıya sahiptir. Bu mikro gözenekler genellikle adsorbanın yüzey alanının hemen hepsine dağılmıştır ve adsorpsiyon bundan dolayı büyük ölçüde bu gözenekler içerisinde gerçekleşir.<sup>43,44</sup>

Adsorbanın tanecik boyutu ne kadar küçükse ayırma o kadar etkilidir. Fakat klasik kromatografide kullanılan sabit fazın minimum tanecik boyutu için sınırlamalar vardır. Tanecik boyutunun azalmasıyla kolon etkinliği artar, fakat bu hareketli fazın akışı için bir dezavantaj olur.<sup>43,44</sup>

Kromatografik adsorbanların yüzeyi genellikle heterojen olduğu için çok atomlu moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban yüzeyi üzerinde homojen olmayıp belirli yerlerde daha fazladır. Adsorban yüzeyinin ortalama aktivitesi veya gücü daha büyük ortalama uç derişimleri veya daha büyük ortalama güç merkezleri ile karakterize

edilir. Adsorban olarak kullanılan katılar, kuvvetli adsorbanlar ve zayıf adsorbanlar olarak değerlendirilir. Kuvvetli adsorbanlar genellikle zayıf adsorplanan türlerin, kimyasal olarak inert bileşiklerin ayrılması için tercih edilir. Zayıf adsorbanlar ise kuvvetli adsorplanan örnekler için daha uygundur.<sup>43,44</sup>

Kromatografik ayırmalarda, adsorbanın bağıl yüzey alanı önemli ölçütlerden biridir. Uygun adsorbanların spesifik yüzey alanları en az 50 m<sup>2</sup>/g olmalıdır diye bilinmesine rağmen daha küçük yüzey alanına sahip adsorbanlar üzerinde de başarılı ayırmalar yapılmıştır. Adsorbanın seçimliliği doğrudan yüzey alanı ile ilişkili değildir. Ancak artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini artırır.<sup>43,44</sup>

Polar adsorbanlar için yüzey aktivitesi adsorbanın su içeriği ile ilişkilidir. Bütün polar adsorbanların hemen hemen hepsi ısıtılınca su kaybeder. Adsorbandaki sular; yüzeyle birleşmemiş olan kütle suyu, serbest su veya yüzey oksit grubu olarak ayrılabilen yüzey hidroksit grupları ve adsorban yüzeyi üzerinde kuvvetli veya zayıf olarak adsorplanan moleküler su olarak sıralanabilir. Hidratlanmış adsorbanın 100-150 °C sıcaklıklara ısıtılması temel olarak adsorplanmış suyun uzaklaşmasına yardım eder. Bu su, daha güçlü olan adsorban merkezlerinde seçimli olarak adsorplandığından dolayı, yüzeyin aktivitesi adsorplanan su ihtivasının azalmasıyla artar. 150 °C' nin altındaki sıcaklıklar için yüzeyin aktivitesi, termal aktivasyon süresi ve sıcaklığındaki artışla artar. Adsorban daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa, yüzey hidrolizi başlar. Adsorbanın aktivitesi, yüzey hidrolizindeki kaybın artmasıyla artar veya azalabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda (800- 1000 °C) kütle suyunun büyük bir kısmı kaybolabilir.<sup>43, 44</sup>

## 2.4. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlarına sert ve değişmeyen gözenekli yapılara sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Bununla birlikte organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ayrıca eluent olarak organik maddelerin yanı sıra asidik ve bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstün özellikleri ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. İlk olarak Warshwasky daha sonra Pietrzyk organik çözücüleri sıvı kromatografisi ile ayırmada Amberlit XAD reçinelerinin yüksek yüzey alanları ile büyük üstünlük sağladığından söz etmiştir.<sup>45,46</sup> Daha sonra bu konuda pek çok çalışma yapılmış ve eser düzeydeki metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi önem kazanmıştır.<sup>47,48</sup>

Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinden XAD-1, 2, 4, 5, 16 ve 1180 polistiren divinilbenzen reçinesi olup aromatik karakterde, oldukça hidrofobik özelliğe sahip apolar reçinelerdir. Amberlit XAD- 6, 7, 8, 9 ve 11 ise poliakrilik asit esterleri olup aromatik karakterleri azdır ve zayıf iyon değiştirme kapasitesine sahip polar reçinelerdir. Akriklik ester reçineleri stiren divinil benzen kopolimerlerinden daha hidrofilitir, bundan dolayı da polar çözeltiler için daha yüksek adsorplama kapasitesi gösterirler ve su ile kolaylıkla ısıtılabilirler. Stiren divinilbenzen gibi nötral polimerler nötral hidrofobik türlerin adsorpsiyonu için etkilidir, fakat polar ve iyonik çözeltiler için daha az eğilimlidirler. Fenoller ve karboksilli asitler gibi kısmen parçalanmış organik asitler genellikle bu tür reçinelerle zayıfça adsorplanırlar. Seyrelme ile, parçalanma derecesindeki artıştan dolayı, yüzde



alıkonma azalır. Parçalanmayı önlemek için örnek çözeltisinin pH'ını ayarlamak bu bileşikler için tutunmayı arttırır. Uzun zincirli hidrokarbonlar gözenekli polimerlerle zayıfça alıkonurlar. Yüksek molekül kütleli analitler, gözenek çapı küçük, yüzey alanı büyük olan adsorbanlar ile zayıf olarak adsorplanırlar. Alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, halojen bileşikleri, aromatik bileşikler, pestisitler için ppb ve ppt düzeyinde % 80- 100 arasındaki geri kazanma elde edilebilir. Temel dezavantajları, düşük kör değeri elde etmek için eser analizde kullanmadan önce yavaş ve dikkatli bir saflaştırma gerektirmeleridir

**Çizelge 2.1.** Amberlit XAD kopolimerlerinin özellikleri

<b>Kopolimer</b>	<b>Ortalama yüzey alanı (m<sup>2</sup> / g)</b>	<b>Ortalama gözenek çapı (nm)</b>
XAD- 1	100	20,5
XAD- 2	300	9,0
XAD-4	780	5,0
XAD- 5	415	6,8
XAD- 6	63	49,8
XAD- 7	450	9,0
XAD- 8	140	24,0
XAD- 9	70	37,0
XAD- 16	800	10,0

Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğüne de bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinin bazı özellikleri çizelge 2.1.' de verilmiştir.

Amberlit XAD reçinelerinin metal şelatlarını adsorplama özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı Amberlit reçineleri, çeşitli elementlerin değişik ortamlardan metal şelatları veya halojenür kompleksleri halinde deriştirilmesi ve türlemesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>49-54</sup>

## **2.5. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR**

### **ÖZETLERİ**

Türker ve Tunçeli tarafından, bakır, nikel ve çinkonun 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kompleksleri oluşturulup Amberlit XAD-16 kolonunda tutturulmuştur. Kolonda alikonon iyonlar, HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile geri alındıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Çalışmalarında, pH 6'da Ni iyonu, Cu ve Zn iyonundan ayrılmıştır. Optimum pH, Cu ve Ni iyonları için 10, Zn iyonu için 8 olarak belirlenmiştir. Çalışılan elementlerin geri kazanma verimlerine sodyum ve potasyum iyonlarının etkisi araştırılmış ve geliştirdikleri zenginleştirme yöntemi, çeşme suyu örneklerine uygulanmıştır.<sup>55</sup>

Türker ve arkadaşları tarafından, demir ve kurşun iyonları sepiolite üzerinde tutturulmuş ve tutunan iyonlar 1 M HCl ile geri aldıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimleri, % 95 güven seviyesinde demir için % 82, kurşun için % 91 olarak bulunmuştur. pH 2' de demirin EDTA kompleksi oluşturularak zenginleştirildiğinde geri kazanma verimi % 97' ye kadar yükseltilebilinmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans bakır alaşımına uygulanmıştır.<sup>56</sup>

Singh ve Saxena tarafından, Amberlit XAD-2' ye pirokatekol Violet (PV) - N=N- grupları üzerinden bağlanarak sentezlenmiş ve elde edilen modifiye reçinenin karakterizasyonu element analizi, TGA ve IR spektrumu ile yapılmıştır. Modifiye reçine, Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır ve tayinler AAS ile yapılmıştır. Optimum pH; Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) için sırasıyla 5,5-7, 4 ve 3 olarak bulunmuştur. Bu 4 metali geri almak için 4 M HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Zn hariç diğer metallerin elüsyonunda 4 M HCl kullanıldığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Sorpsiyon kapasitesi; Zn, Cd, Pb, ve Ni için sırasıyla 1410, 1270, 620 ve 1360 µg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonlarının bu 4 metalin absorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Zenginleştirme faktörleri; Zn(II), Cd(II), Pb(II), ve Ni(II) için sırasıyla 60, 50, 23 ve 18 olarak bulunmuştur. Bu 4 metalin konsantrasyonları ile içme suyunda bulunan katyonlar aynı konsantrasyonlarda oldukları zaman yabancı katyonların Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının absorpsiyonuna engel olmadıkları görülmüştür. Önerilen metod, kuyu suyunda bulunan Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.<sup>57</sup>

Jain ve arkadaşları tarafından, öncelikle Amberlit XAD-2'ye *o*-vanilintiyosemikarbazon —N=N— grupları üzerinden kovalent bağla bağlanmıştır. Modifiye edilmiş reçine ile Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) iyonları için zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Modifiye edilmiş reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) için sırasıyla 850, 1500 ve 2000 µg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Kolonda tutunan metalleri geri almak için optimum pH ve eluent çözeltileri sırasıyla Cu(II) için pH 2.5 – 4.0 ve 4M HCl veya 2M HNO<sub>3</sub>, Zn(II) için pH 5.5 – 6.5 ve 1.0 – 2.0 M HCl ve Pb(II) için pH 6.0 – 7.5 ve 3 M HCl veya 1 M HNO<sub>3</sub> olarak

belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörleri Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) için sırasıyla 90, 140 ve 100 olarak bulunmuş ve önerilen zenginleştirme metodu gerçek numunelere uygulanmıştır.<sup>58</sup>

Bağ ve arkadaşları tarafından, sepiolit üzerine immobilize edilmiş *Saccharomyces cereviase* ile Fe ve Ni iyonlarının zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri incelenmiştir. Kolonda tutunan Fe ve Ni iyonları, % 95 güven aralığında sırasıyla %  $95 \pm 1$  ve %  $99.5 \pm 0.1$  verimlerinde geri alınmıştır. Geri alma çözeltisi olarak 10 mL 1 M HCl kullanılmıştır. Önerilen metod, maden örneğinde, Ni ve Fe iyonlarının tayinine uygulanmıştır, Fe ve Ni iyonları için gözlenebilme sınırları; 0.065 ve 0.087  $\mu\text{g mL}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin Cu ve Zn alaşımlarındaki Fe ve Ni'in tayinine uygulanabileceği görülmüştür.<sup>59</sup>

Enriquez-Dominquez ve arkadaşları tarafından, şelatlaştırıcı bir reçinede akışa enjeksiyonlu zenginleştirme yöntemi ile midedeki eser ve ultra eser düzeydeki kadmiyumun tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kadmiyum iyonu, poli(aminofosforik asit) ile doldurulmuş mini kolonda tutturulmuş ve daha sonra HCl çözeltisi ile geri kazanılmıştır. Tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır. 3,4 mL örnek çözeltisi için zenginleştirme katsayısı 16, gözlenebilme sınırı 0.56  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve yöntemin bağıl standart sapması 1-20  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişiminde % 1.4-6.6 olarak bulunmuştur. Geliştirdikleri yöntemin doğruluğu, standart referans madde (TORT-1) ile kontrol edilmiş ve belgelenmiş değerlerle uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Geliştirdikleri zenginleştirme yöntemi mide örneklerine başarıyla uygulanmıştır.<sup>60</sup>

Ferreira ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-2'ye bağlanmış 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılarak Ni ( $\text{ng g}^{-1}$ ) iyonunun zenginleştirme koşulları incelenmiştir.  $0.10\text{-}275 \mu\text{g L}^{-1}$  konsantrasyon aralığında pH 6.0-11.5 arasında ve örnek hacmi 25-250 mL arasında iken 1 g Amberlit-2-PAN katı faz olarak kullanıldığında Ni iyonunun ekstrakte olabileceği görülmüş, kolonda tutunan Ni iyonunu geri almak için 1 M 5 ml HCl çözeltisi kullanılmıştır. Analizler ICP-AES kullanılarak yapılmıştır. Önerilen zenginleştirme metodu, Alkali tuzlar (NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , KCl) ve sofr tuzunun yanında Ni iyonunu tayin etmek için uygulanmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.<sup>61</sup>

Bağ ve arkadaşları tarafından, sepiolit üzerine tutturulmuş *Escherichia coli* içeren kolon kullanılarak Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd iyonlarının zenginleştirme şartları araştırılmıştır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Çalışılan elementlerin geri kazanma verimine girişim oluşturabilecek bazı iyonların etkisi incelenmiştir. Geliştirilen en uygun şartlarda % 95 güven aralığında Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla  $99.1 \pm 0.6$ ,  $98.1 \pm 0.5$ ,  $97.2 \pm 0.8$  ve  $98.2 \pm 0.4$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem standart referans maddeye (NBSSRM 85b) uygulanmıştır.<sup>62</sup>

Türker ve Tunçeli tarafından, Amberlit XAD-16, mini dolgulu kolona doldurularak, asidik ortamda bulunan gümüşün pH, örnek çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözelti türü ve hacmi gibi zenginleştirme şartları incelenmiştir. Potasyum tiyosiyanat ve standart gümüş çözeltilerini karıştırarak gümüşün Stok Çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan çözeltinin pH'ı  $\text{HNO}_3$  ile 2'ye ayarlandıktan sonra dakikada 2.5 mL akacak şekilde kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan metal

iyonlarını geri almak için 10 mL 1 M potasyum siyanit çözeltisi kullanılmıştır. Ag için gözlenebilir sınırları 0.047 mg/L olarak bulunmuştur. Amberlit XAD-16 üzerine Ag'nin adsorpsiyonu Langmuir eşitliğinden hesaplanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4.66 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Önerilen zenginleştirme metodu standart referans maddelere de uygulanmıştır.<sup>63</sup>

Ferreira ve arkadaşları tarafından, doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır iyonunun ayırma ve zenginleştirme koşulları incelenmiştir. Çalışmanın temeli Amberlit XAD-2'ye yüklenmiş kalmajit bileşiklerinin eser düzeydeki bakır iyonunu absorplamasına dayanmaktadır. Bu amaçla 0.5 g modifiye reçine kullanılarak örnek hacmi 25'ten 250 mL'ye kadar ve pH 3.7 ile 10.0 arasında ayarlanarak bakır miktarı 0.0125 ile 25.0 µg arasındaki çözeltilerin zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Kolonda tutunan bakır iyonlarını geri almak için 2 M 5 mL HCL kullanılmıştır. Önerilen yöntem için 250 mL örnek hacmi içinde gözlenebilir ve tayin sınırları 0.15 ve 0.50 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yabancı iyon etkisi incelendiğinde Ca(II) (500 mg/L), Mg(II) (500 mg/L), Sr (II) (50 mg/L), Fe (III) (10 mg/L), Ni (II) (10 mg/L), Co (II) (10 mg/L), Cd(II) (10 mg/L) ve Pb(II) (10 mg/L) iyonlarının bu yöntemle bakır iyonu tayinine bozucu etkileri olmadığı sonucuna varılmıştır. Metodun doğruluğunu kontrol etmek için metod, biyolojik standart referans örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme metodu, farklı yerlerden toplanan doğal su örneklerine uygulanmıştır. Analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.<sup>64</sup>

Kumar ve arkadaşları tarafından, *o*-aminofenol ile Amberlit XAD-2 N=N grupları üzerinden bağlanarak sağlam şelat reçine sentezlenmiştir. Şelat reçinesinin

karakterizasyonu element analizi, IR ve TGA ile yapılmıştır.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları zenginleştirilmiştir. Optimum pH değerleri Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb iyonları için sırasıyla 6.2-7.4, 5.6-7.2, 5.6-9.0, 5.7-7.0 ve 5.0-6.0 olarak bulunmuş ve bu metalleri geri almak için  $4 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  kullanılmıştır. Şelat reçinenin sorpsiyon kapasitesi; Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb iyonları için sırasıyla 3.37, 3.42, 3.29, 3.24, 2.94 ve  $3.32 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Yabancı iyon olarak NaF, NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ' un sorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Zenginleştirme faktörleri; Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb iyonları için sırasıyla 50, 50, 100, 65, 40 ve 40 olarak bulunmuştur. Metod kuyu suyuna uygulanmıştır.<sup>65</sup>

Ferreira ve arkadaşları tarafından, doğal besinlerdeki nikel zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Adsorban olarak 2-(2-benzotiyazolazo)-2-p-krezol (BTAC) ile yüklenmiş Amberlit XAD-2 kullanılmıştır. (BTAC) içeren mini kolonda tutunan nikel iyonları, 0.1 M HCl ile geri alınmıştır. Çalışma pH 8.0-8.5 olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı  $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$ , 7 mL' lik bir örnek çözeltisi için zenginleştirme faktörü 30 ve zenginleştirme zamanı 1 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme yöntemi dört farklı standart referans maddeye uygulanmış ve sertifikalı değerlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.<sup>66</sup>

Yebra ve arkadaşları tarafından, 1-(2-piridilazo)-2-naftol emdirilmiş XAD-4 mini kolonunda deniz suyu örneklerindeki bakır iyonu zenginleştirilmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile tuz ortamında girişim olmaksızın bakır iyonu tayin edilebilmiştir. Kolonda alıkonan bakır iyonları 20 (v/v)'lik etanol içinde 0.5 M HCl çözeltisi ile geri alınmış, gözlenebilme sınırı  $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$  ve zenginleştirme

faktörü 30 olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşitli standart referans maddelere uygulanmıştır.<sup>67</sup>

Kumar ve arkadaşları tarafından, metal iyonları Amberlit XAD-2 üzerine emdirilmiş piragallol ile zenginleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Metal iyonlarını içeren çözeltiler pH 5.5-8.0 arasında ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiş, alıkonan iyonlar, 4 M HCl veya 4 M HNO<sub>3</sub> ile geri alınmıştır. Bu yöntem ile Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), ve U(IV), iyonları için zenginleştirme faktörü sırasıyla 65, 40, 65, 120, 25, 160, 120, 140, 70 ve gözlenebilme sınırları 5, 1, 5, 4, 25, 0.5, 1, 2 ve 1 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.<sup>68</sup>

Uzun ve arkadaşları tarafından, atık sulardaki Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Bi iyonları Amberlit XAD-4 ile ayrılıp zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Çalışılan metallerin, dietilditiyokarbomat kompleksleri oluşturularak kolonda tutturulmuş ve geri alma çözeltisi olarak aseton kullanılmıştır. Zenginleştirilecek çözelti, kolondan geçirilmeden önce pH 6'ya tamponlanmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda çalışılan tüm metaller için geri kazanma verimi % 95'in üzerinde ve bağıl standart sapma değeri % 9'un altında tayin edilmiştir. Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Bi iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 4, 15, 19, 23, 2 ve 19 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.<sup>69</sup>

Elçi ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-4 içeren kolondan Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Bi'un dietilditiyokarbamat şelatlarının zenginleştirilme koşulları incelenmiştir. Optimum pH, 6 olarak bulunmuştur. Çalışılan bu 6 metalin DDTC şelatlarını içeren



çözeltiler, kolondan geçirildikten sonra kolonda alıkonan metalleri geri almak için dakikada 1 mL akacak şekilde 10 mL aseton kullanılmıştır. Optimum koşullar sağlandığında geri almaları % 95' ten daha yüksek verimle elde edilmiştir. Önerilen metod, kayseride bulunan organize sanayi bölgesindeki atık sulara uygulanmıştır.<sup>70</sup>

Yebr ve arkadaşları tarafından, 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile doyurulmuş Amberlirt XAD-4 kolonundan deniz suyundaki kadmiyumu tayin etmek için örnek çözeltileri geçirilmiş ve kompleksi halinde kolonda tutunan kadmiyum, 1 M HCl ( % 10 etanol) ile elue edilmiştir. Gözlenebilme sınırı  $3.8 \text{ ng L}^{-1}$ , 25 ve  $100 \text{ ng L}^{-1}$  derişimlerinde elde edilen bağıl standart sapma değerleri ise sırasıyla % 4.1 ve 6.5 olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans maddelere (SLEW ve NAAS-5) uygulanmış ve belgeli değerlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntem, deniz suyu örneklerine uygulanmıştır.<sup>71</sup>

Tewari ve Singh tarafından, Amberlit XAD-2'ye kromatografik asit (AXAD-2-CA), pirokatekol (AXAD-2-PC) ve tiyosalisilik asit (AXAD-2-TSA) azo grupları üzerinden bağlanmıştır. Ayrıca Amberlit XAD-7'ye de ksilenol orange (AXAD-7-XO) bağlanmış ve Pb(II) için zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Belirlenen optimum pH aralığı, AXAD-2-CA için 3.0-8.0, (AXAD-2-PC) için 5.0-7.5, ( AXAD-2-TSA) için 4.0 ve (AXAD-7-XO) için 5.0 olarak bulunmuştur. 4 çalışmada da kolonda tutunan metalleri geri almak için 2.0 M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Yabancı iyon etkisi incelenmiş, geliştirilen yöntem nehir ve musluk suyu gibi gerçek su örneklerine de uygulanmıştır.<sup>72</sup>

Ramesh ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-4'e bağlanmış amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve Piperidin ditiyokarbamat (pipDTC) kullanılarak Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirilme koşulları incelenmiş ve tayin basamağında ICP-AES kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar (metal iyonlarının konsantrasyon aralığı 0.1-200 µg L<sup>-1</sup> ve 1 gr modifiye edilmiş reçineler kullanıldığında) sonucunda Amberlit XAD-4-APDC kullanılarak elde edilen geri alma yüzdelerinin Amberlit XAD-4-pipDTC ile yapılan çalışmalardan daha etkili olduğu görülmüştür. Yabancı iyon etkisi incelenmiş, önerilen metod yapay deniz suyu ve doğal su örneklerine uygulanmıştır.<sup>73</sup>

Doğutan ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-2'ye bağlanmış palmitoil quinolin-8-ol (P.Ox) kullanılarak kolon yöntemiyle yapay ve gerçek deniz suyundan Mn(II)'nin zenginleştirilme koşulları incelenmiş ve sonuçlar formaldoksim (FAD) spektrometrik metodu kullanılarak tayin edilmiş aynı zamanda FAAS yöntemi de tayin basamağında kullanılıp sonuçlar karşılaştırılmıştır. Optimum pH aralığı, 7.0-10.0 olarak bulunmuş ancak en iyi sonuçların pH 8.0' de akış hızının dakikada 5 mL' den küçük olduğu zaman alındığı belirtilmiştir. Akış hızının dakikada 5 mL den fazla olduğu zaman geri alma yüzdesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Akış hızı 1 mL dak<sup>-1</sup> olacak şekilde çalışılmış ve geri alma çözeltisi olarak 25 mL 1 M HCl kullanılmıştır. Yabancı iyon etkisi incelenmiş, önerilen yöntemin fazla sayıda iyon bulunan ortamlardan etkilenmediği, dolayısıyla geliştirilen zenginleştirme yönteminin deniz suyunda bulunan Mn(II) iyonunun tayini için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.<sup>74</sup>

Guo ve arkadaşları tarafından, 2-aminoasetiltiyofenol ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-2 -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 çözeltinin 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  $\mu\text{mol g}^{-1}$  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 0.5M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Örnek metal çözeltileri için akış hızı 2.0-5.0 mL dk<sup>-1</sup>, elüsyon çözeltileri için akış hızı 1.0-3.0 mL dk<sup>-1</sup> 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 metod, musluk suyu, nehir suyu ve sediment örnekleri gibi gerçek numunelere uygulanmış ve bütün analizler ICP-AES ile yapılmıştır.<sup>75</sup>

R. Apak ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-4'e o-aminobenzoic asit - N=N- bağları üzerinden bağlanarak XAD-ABA sentezlenmiş ve bu modifiye reçine ile Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının zayıf asidik ve sulu nötr çözeltilerden zenginleştirme koşulları incelenmiştir. Kolonda tutunan metal iyonlarını geri almak için 1M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmış ve analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometersi ile yapılmıştır. Geliştirilen zenginleştirme metodu sentetik karışık metal çözeltilerine, standart referans maddelere ve tuz gölü suyuna başarıyla uygulanmıştır.<sup>76</sup>

Venkatesh ve arkadaşları tarafından, 2-[[1-(3,dihidroksifenil)metildien]amino} benzoik asit (DMABA) -N=N- bağları üzerinden Amberlit 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 zenginleştirme yöntemleri incelenmiştir. 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 bulunmuş, analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, 8 metal iyonu için nehir ve sentetik su örneklerine, Co için vitamin tabletlerine ve Zn için süt örneklerine uygulanmıştır.<sup>77</sup>

Lemos ve arkadaşları tarafından, 2-aminotiyofenol -N=N- bağları üzerinden Amberlit XAD-2' ye bağlanmış ve bu modifiye reçine mini kolona doldurulup adsorban olarak kullanılmıştır. Cd(II) ve Cu(II) için zenginleştirme yöntemleri incelenmiştir. Cd(II) ve Cu(II) çözeltilerinin elüsyonu için 0.5 M HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile çalışılmış, sonuçların temel bir farklılık göstermediği sonucuna varılmış ve elüsyonlar 0.5 M HCl ile yapılmıştır. Gözlenebilir sınırı değerleri, Cd(II) ve Cu(II) için sırasıyla 0.14 ve 0.54  $\mu\text{g/ L}$  olarak bulunmuştur. Yabancı iyon etkisi incelenmiş, önerilen metod standart referans maddelere ve su örneklerine

uygulanmıştır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.<sup>78</sup>

Tuzen ve arkadaşları tarafından, çevre örneklerinde 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN) şelatları şeklinde bulunan eser düzeyde kadmiyum ve kurşun iyonları Chromosorb 106 reçinesi üzerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi çalışılmış ve tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Zenginleştirme çalışmaları kadmiyum ve kurşun metalleri için model çözeltiler hazırlanarak yapılmıştır. Model çözeltinin pH etkisi, PAN miktarı, eluent cinsi ve derişimi, yabancı iyon etkisi gibi parameterleri incelenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğunu kontrol etmek için yöntem, mikrodalga fırın kullanılarak çözünürleştirilen standart referans maddelere (IAEA-336 Lichen ve SRM 1515 elma kabuğu) uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme yöntemi doğal su örnekleri, bazı tuz örnekleri gibi gerçek numunelere uygulanmış ve % 95' in üzerinde bir verimle % 8' den küçük bağıl hatalar ile eser düzeyde bulunan kadmiyum ve kurşun örnekleri geri kazanılmıştır.<sup>79</sup>

Ghaedi ve arkadaşları tarafından, eser düzeydeki nikel, kobalt ve bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için katı faz ekstraksiyon metodu geliştirilmiş ve analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Katı faz olarak ditiyoksamid (rubenik asit) ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanılmıştır. pH 5.5 ve 500 mg katı faz kullanıldığında ve bazı metal iyonlarının girişimleri engellendiğinde % 95' ten fazla bir verimle geri alma gerçekleştirilmiş, gözlenebilir sınırlar değerleri  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  için sırasıyla 0.50, 0.75 ve 0.80  $\mu\text{g/L}$  ve sorpsiyon kapasitesi  $\text{Ni}^{2+}$  için 0.56,  $\text{Cu}^{2+}$  için ve  $\text{Co}^{2+}$  için 0.47  $\text{mg g}^{-1}$  olarak

bulunmuştur. Önerilen zenginleştirme metodu musluk suyu, nehir suyu, meyveler, toprak ve kan örneklerine uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.<sup>80</sup>

Erdoğan ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-4 üzerine immobilize edilmiş bacillus subtilis kullanılarak eser düzeydeki Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri incelenmiştir. Optimum pH Cu(II) için 7.0 ve Cd(II) için 7.5 olarak bulunmuş ve kolonda tutunan metal iyonlarını geri almak için 1 M HCl kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0.0297 ve 0.035 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Önerilen zenginleştirme metodu nehir ve kuyu suyu örneklerine ve standart referans maddelere uygulanmıştır.<sup>81</sup>

Lemos ve arkadaşları tarafından, 2-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesi metilen grupları üzerinden bağlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen AT-XAD reçinesi katı faz özütlemeye yönteminde adsorban olarak kullanılmak üzere mini kolona doldurulmuş ve on-line 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<sup>-1</sup> 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.<sup>82</sup>

Tuzen ve arkadaşları tarafından, 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-tiyazolyazo) rezorsinol şelat ile çözülmüştür. Kolonda tutunan metal iyonları 1 mol/L HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile geri alındıktan sonra 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 µg L<sup>-1</sup>, 200 µg L<sup>-1</sup> 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.<sup>83</sup>

Monasterio ve arkadaşları tarafından, şarap örneğinde eser seviyede bulunan Cd(II) iyonlarını, on-line zenginleştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Adsorban olarak şelat bileşiği olan 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol cam pamuğa immobilize edilmiştir. Örnek çözeltinin pH'ı, örnek çözelti hacmi, eluent tipi, derişimi ve hacmi, örnek ve elüsyon çözeltilerinin akış hızı, girişim etkisi gibi parametreler incelenmiştir. 20 mL örnek çözelti hacmi ile çalışıldığında zenginleştirme faktörü 39, tayin sınırı 37 ng L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yapılan beş tayin sonucunda standart sapma 1 µg L<sup>-1</sup> 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 ta geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için yöntem, eser düzeyde Cd(II) içeren beyaz, rose ve kırmızı şarap örneklerine uygulanmıştır.<sup>84</sup>

Shabani ve arkadaşları tarafından,  $\mu\text{g L}^{-1}$  seviyesindeki bakır ve kadmiyum iyonlarını zengileştirerek tayin edilecek seviyeye çıkarabilmek için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresine bağlanmış on-line Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. İlk önce sodyum dodesil sülfat ve 1,10-fenantirolin ile modifiye edilmiş alumina adsorban olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Mikro kolona doldurulan kolonda alıkonan kadmiyum ve bakır iyonları, etanol ile geri alınıp tayin basamağında FAAS kullanılmıştır.  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  derişiminde Cu(II) ve Cd(II) iyonları için yapılan 6 deney sonucunda standart sapma değerleri hesaplanmış ve sırasıyla % 1.4 ve 2.2, Cu(II) ve Cd(II) için tayin sınırı 0.04 ve 0.14 olarak bulunmuştur. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi İnsan saçına ve su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.<sup>85</sup>

Buke ve arkadaşları tarafından, on-line katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II) iyonu için zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. 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 HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Örnek çözeltinin pH'ı, Chromosorb 105 reçinesinin miktarı, örnek çözelti hacmi, eluent tipi, derişimi ve hacmi, örnek ve elüsyon çözeltilerinin akış hızı gibi parametreler



incelenmiştir. Yaptıkları zenginleştirme çalışmaları sonucunda en uygun şartları, 30 mL örnek çözelti hacmi kullanıldığında zenginleştirme zamanı 15 dk, tayin sınırı  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0.03 \text{ mg/L}$  konsantrasyonundaki Cu(II) iyonu için standart sapma % 1.1 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini anlayabilmek için yöntem doğal su örneklerine uygulanmıştır.<sup>86</sup>

Ziyadanoğulları, R. ve araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, rubeanik asit ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarını ayırma ve zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmada pH, temas süresi, metal iyonu bağlama kapasitesi gibi parameterler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda Amberlit XAD-4-ditiyoetilendiamin kopolimeri kullanılarak zenginleştirilen Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla  $103.3 \pm 2.6$ ,  $96.8 \pm 1.7$ ,  $102.0 \pm 3.0$ ,  $90.3 \pm 1.7$  ve  $97.2 \pm 2.4$  % olarak, iyon bağlama kapasiteleri ise sırasıyla  $0.1243 \pm 0.0036$ ,  $0.2057 \pm 0.0034$ ,  $0.2323 \pm 0.0043$ ,  $0.1757 \pm 0.0025$  ve  $0.1888 \pm 0.0034 \text{ mmol g}^{-1}$  reçine olarak hesaplanmıştır. Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları için zenginleştirme faktörleri 500 olarak bulunmuştur.<sup>87</sup>

## **2.6. ATOMİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ**

### **2.6.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması**

Atomik spektroskopi 70 kadar elementin kantitatif ve kalitatif tayininde kullanılır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında

değişir. Bu metotların hız, kullanılabilirlik, az bulunan yüksek seçicilik ve yüksek olmayan cihaz fiyatlarını da diğer üstün yönleri arasında sayabiliriz.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, genelde tek atomların bazen de  $Fe^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$  gibi element iyonlarının birbirlerinden iyice ayrılmış olduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla, bütün atomik spektroskopik işlemlerde ilk basamak atomlaşmadır. Atomlaşma sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri atomlaşma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlı olduğu için atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır.

Atomik spektroskopi çalışmalarında numunenin atomlaşmasını sağlamak için kullanılan bazı metotlar çizelge 2.2.' de gösterilmektedir.

Kuramsal temelleri 19. yüzyıldan beri bilinmesine rağmen atomik absorpsiyon spektroskopisinin, özellikle eser derişimlerdeki metallerin nicel analizleri için çok güçlü bir yöntem haline gelmesi, 1955 yılında çalışılan elementin kendine özgü dalga boyunda ışımaya yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasından sonra mümkün olmuştur. Atomik absorpsiyon spektroskopi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert – Beer yasasına dayanır.<sup>88, 90, 91</sup>

Mor ötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementlerin hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumları elementlerin her biri için

karakteristik olup, birbirlerinin aynı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å'dır. Bu dalga boylarından her birine atomun spektrumu denir.

Atomik spektroskopi, x-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının absorpsiyonu ve emisyonu ilkesine dayanır.

### 2.6.1.1. Absorpsiyon İlkeleri

Kuantum mekanik kuramına göre,  $h\nu$  enerjili foton, atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji

Bu geçiş;

$$E_i - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

eşitliği ile verilmektedir.<sup>88</sup>

$E_i$  : Uyarılmış seviyedeki enerji,

$E_0$  : Temel seviyedeki enerji,

$h$  : plank sabiti

$\nu$  : fotonun frekansı

$c$  : Işık hızı

$\lambda$  : Fotonun dalga boyudur.

Absorplanan foton tek dalga boyundadır. Bu dalga boyu atomik hat olarak adlandırılır. Absorplanan ışığın şiddeti Lambert- Beer yasasına göre;

$$I = I_0 \cdot e^{-k\lambda l}$$
 eşitliği ile verilir.

I : Örnekten geçen ışın şiddeti

$I_0$  : Örneğe gelen ışın şiddeti

k :  $\nu$  frekansındaki absorpsiyon katsayısı

l : Absorpsiyon ortamının uzunluğudur.

Lambert-Beer yasasında verilen eşitliğin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 0,4343 k \cdot \nu \cdot l$$
 şeklini alır.

#### 2.6.1.2. Analiz İçin Hat Seçimi

Atomik absorpsiyon spektrometresinde, atomu buharlaştırmak için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000-3000 °C arasındadır. Yüksek sıcaklıktan dolayı, atomların uyarılması söz konusu olsa da bu sıcaklık aralığında atomlar büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir;

$$N_i = N_0 \cdot e^{-E_i/k.T}$$

$N_i$  = Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

$N_0$  = Temel seviyedeki atom sayısı

$E_i$  = i seviyesindeki uyarma enerjisi

$T$  = Sıcaklık (°K),  $k$  = Boltzman sabitidir.

Boltzman eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı  $T$  ve  $E'$  ye bağlıdır.

### **2.6.2. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopi**

Alevli atomlaştırıcıya dayanan üç tür atomik spektroskopi metodu vardır.  
Bunlar;

1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS)
2. Atomik Emisyon Spektroskopi (AES)
3. Atomik Floresans Spektroskopi (AFS)

Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, sisleştirme işlemi ile bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla aleve taşınır. Böylece, oluşan sıcak gaz ortamında emisyon ve absorpsiyon spektrumları elde edilir.

### **2.6.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar**

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dđnőřtőrdőkten sonra alev başlığına yollayan bir pnomatik sisleştiriciden ibarettir. Yaygın olarak kullanılan bir sisleştirirci tőrő eř merkezli borulardan oluşan bir sistemdir. Sıvı numune merkezdeki kılcal borudan bu borunun ucunun çevresindeki yőksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir. (Bernoulli etkisi) Sıvının bu şekilde aktarılmasına pőskőrtme adı verilir. Yőksek hızdaki gaz sıvıyı çeşitli bőyőklőklerde damlacıklara dđnőřtőrerek aleve verir.

### **2.6.2.2. Alevlerin Özellikleri**

Sisleştirilmiş bir numune aleve taşındığında, őzőcő başlığının hemen ũstőnde yer alan birincil yanma bđlgesinde buharlaşır. Böylece oluşan ince toz halindeki katı parçacıklar gaz halindeki atomları ve element iyonlarını oluşturur. Atomik emisyon spektrumları için uyarma işlemi de yine bu bđlgede gerçekleşir. Son olarak, atomlar ve iyonlar ikincil yanma bđlgesi adı verilen alevin daha uçtaki bir kısmına taşınır. Burada atomlaşma ũrőnleri atmosfere dağılmadan önce yőkseltgenme olabilir. Yakıt/yőkseltgen gaz karışımının alevdeki hızı yőksek olduğu için, numunenin ancak bir bđlőmő yukarıda anılan sőrelerden geçer; gerçekten de alev çok verimli bir atomlaştırıcı değildir.

**Çizelge 2.2.** Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması<sup>89</sup>

<b>Atomlaştırma Metodu</b>	<b>Tipik Atomlaştırma sıcaklığı</b>	<b>Metodun Temeli</b>	<b>Metodun Genel Adı ve kısaltılması</b>
			Atomik absorpsiyon spektroskopisi, AAS
Alev	700-3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik emisyon spektroskopisi, AES  Atomik floresans spektroskopisi, AFS
Elektrotermal	1200-3000	Absorpsiyon Floresans Emisyon	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ET-AAS  Elektrotermal atomik floresans spektroskopisi  Elektrotermal atomik emisyon spektroskopisi
Endüktif-eşleşmiş argon plazma	6000-8000	Emisyon	Endüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi ( ICP )
Doğru-akım argon plazma	6000-10000	Emisyon	DC plazma spektroskopisi, DCP
Elektrik ark	4000-5000	Emisyon	Ark- kaynaklı emisyon spektroskopisi
Elektrik kıvılcımı	40000 ( ? )	Emisyon	Kıvılcım-kaynaklı emisyon spektroskopisi

### **2.6.2.2.1. Atomik Spektroskopide Alev Türleri**

Çizelge 2.3.'te alev spektroskopisinde kullanılan bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama sıcaklık aralıklarını içermektedir.

1700-2400 °C arasındaki sıcaklıklar, hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde edilebilir. Bu sıcaklıklarda sadece alkali ve toprak alkali metaller gibi kolaylıkla uyarılabilen türler için emisyon spektrumları oluşabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak O<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub>O kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500 – 3100 °C arasında sıcaklıklar oluştururlar.

### **2.6.2.2.2. Alev Sıcaklığının Etkileri**

Hem emisyon, hem de absorpsiyon spektrumları alev sıcaklığındaki değişimlerden etkilenirler. Sıcaklığın yüksek olması, toplam serbest atom sayısını, buna bağlı olarak ta duyarlılığı artırır. Bununla birlikte, alkali metaller gibi bazı elementler için, sıcaklıkla sayıları artan atomların çoğu iyonlaşma ile yok olduğundan net serbest atom sayısı azalabilir.

Alev sıcaklıkları, alevdeki uyarılmış ve uyarılmamış atom sayılarını birbirine oranını da tayin eder. Dolayısıyla, alevli emisyon metodlarında sıcaklık denetimi çok önemlidir. Örneğin 2500 °C' lik bir alevde, 10 °C' lik bir sıcaklık artışı 3p uyarılmış enerji düzeyinde bulunan sodyum atom sayısını % 3 kadar artırır. Buna karşılık



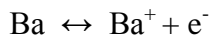
sayıları çok daha fazla olan temel hal atomlarındaki sayı düşmesi ise % 0,002 kadardır. Buna göre, uyarılmış atom sayısına dayanan emisyon metotları için, uyarılmamış atom sayısına dayanan absorpsiyon metotlarına göre çok daha sıkı bir alev sıcaklığı denetimi gereklidir.

#### **2.6.2.2.3. Alevlerde Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları**

Bir numune alevde atomlaştırıldığında, atomik ve moleküler absorpsiyon ve emisyon spektrumları birlikte oluşur. Bu spektrumdaki atomik emisyon sinyalleri dar pikler veya çizgiler halindedir. Ancak, MgO, CaOH ve OH gibi moleküler türlerin uyarılmasıyla oluşan geniş emisyon bantları da görülmektedir. Burada, elektronik geçişler üzerindeki titreşimsel geçişler, spektrometre tarafından tamamen ayrıştırılamayan birbirine yakın çizgiler oluşturmaktadır.

#### **2.6.2.2.4. Alevde İyonlaşmalar**

Sıcak ortamlarda bütün elementler bir dereceye kadar iyonlaşarak atom, iyon ve elektronlar içeren bir karışım oluştururlar. Örneğin baryum içeren bir numune atomlaştırıldığında alevin iç bölgesinde aşağıdaki denge oluşur.



Bu denge, alev sıcaklığı ve baryumun toplam konsantrasyonu kadar numunedeki tüm elementlerin iyonlaşması ile üretilen elektronların konsantrasyonuna da bağlıdır. En sıcak alevlerde (>3000 K), baryumun yarısına

yakın bir miktarı iyonlaşır. Bununla birlikte Ba ve Ba<sup>+</sup> için emisyon ve absorpsiyon spektrumları birbirinden tümüyle farklıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklardaki alevde baryuma ait atom ve iyon için iki spektrum oluşur. Bu ve bazı diğer nedenlerle alev spektroskopisinde alev sıcaklıklarının denetimi büyük önem taşır.<sup>89</sup>

**Çizelge 2.3.** Atomik spektroskopide kullanılan alevler<sup>89</sup>

Yakıt ve Yükseltgen	Sıcaklık, °C
Gaz / Hava	1700 -1900
Gaz /O <sub>2</sub>	2700 – 2800
H <sub>2</sub> / Hava	2000 – 2100
H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	2550 – 2700
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Hava	2100 – 2400
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	3050 – 3150
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O	2600 – 2800

### 2.6.3. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Alevli AAS, basitliği, verimliliği ve diğerlerine göre düşük maliyeti nedeniyle atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır.

#### 2.6.3.1. Çizgi Kalınlıkları

Atomik absorpsiyon veya atomik emisyon çizgilerinin doğal kalınlıkları 0-5 nm kadardır. Bununla birlikte, iki önemli etken çizgi kalınlıklarının 100 kat veya daha

çok artmasına neden olur. Bu iki etkenden biri Doppler diğeri de Basınç genişlemesi olarak bilinir.

#### **2.6.3.1.1. Doppler Genişlemesi**

Doppler genişlemesi, atomların ışığa yayarken veya absorplarken hızlı bir şekilde hareket etmelerinden kaynaklanır. Dedektöre yaklaşan yönde hareket eden atomlar, dedektöre göre dik açıda hareket eden atomlardan daha kısa dalga boyunda foton salarlar. Bu fark, iyi bilinen Doppler etkisinin bir sonucu olup, dedektörden uzaklaşan yönde hareket eden atomlar için aynı etki ters yönde işler. Toplam etki ise emisyon çizgisinin kalınlığındaki artış olarak gözlenir. Aynı nedenlerle, Doppler etkisi absorpsiyon çizgilerinde de kalınlaşma oluşturur. Alev sıcaklığı artarken atomların hızları da artacağından, bu tür genişleme daha büyüktür.<sup>89</sup>

#### **2.6.3.1.2. Basınç Genişlemesi**

Basınç genişlemesinin nedeni, atomlar arası çarpışmaların temel hal enerji düzeylerinde değişimler yaratması dolayısıyla, temel ve uyarılmış hal enerji düzeyleri arasındaki farkın da değişime uğramasından kaynaklanır. Basınç genişlemesi sıcaklıkla artar. Dolayısıyla, sıcaklık arttıkça absorpsiyon ve emisyon piklerinde genişleme gözlenir.<sup>89</sup>

### **2.6.3.2. Dar Çizgi Kalınlıklarının Absorbans Ölçümlerine Etkisi**

Atomik absorpsiyon çizgilerinde geçiş enerjileri her element için özgündür. Bu sebeple, atomik absorpsiyona dayalı analitik metotların seçiciliği yüksektir. Bununla birlikte, kantitatif analizde dar çizgilerin ölçülmesi, moleküler absorpsiyon sinyallerinin ölçümünde yaşanmayan sorunlara neden olur.

Genelde kullanılan monokromatörler, atomik absorpsiyon çizgilerinde bulunan darlıktaki bir ışıma (0.002- 0.005 nm) denk düşecek darlıkta bir ışıma üretemez. Bunun sonucu olarak, sürekli ışıma kaynağındaki bir monokromatör ile seçilmiş olan bir ışın demetinin kullanılması, Beer kanunundan aletsel sapmalara yol açar. Buna ek olarak, böyle bir demetinden absorplanan ışımının oranı küçük olduğu için, dedektörde görülen sinyal düşmesi ( $P \rightarrow P_0$ ) daha az olduğundan, ölçümdeki duyarlılık düşer.

### **2.6.3.3. Işık kaynakları**

Atomik absorpsiyon cihazlarında, oyuk katot lambaları ve elektrotsuz-boşalım lambaları olmak üzere iki tür lamba kullanılır.

#### **2.6.3.3.1. Oyuk – Katot Lambaları**

AAS' de en kullanışlı ışık kaynağı Oyuk- Katot lambasıdır. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda

tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akım oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katota yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup, temel hale geçerken karakteristik dalga boyundaki emisyonuna neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar.

Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk-katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir, böylece kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle AAS' nin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilebilir.<sup>90,91</sup>

#### **2.6.3.3.2. Elektrotsuz- Boşalım Lambaları**

Elektrotsuz- boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup, aynı element için yapılmış oyuk-katot lambalarına göre 10 ile 100 kat fazla ışın

şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez. Bunun yerine şiddetli bir radyo- frekansı veya mikro dalga ışınının alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır, iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılır. Böylece spektrumu istenen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak bu lambalar birkaç element için bulunabilir. Performansları, OKL (oyuk katot lambası) kadar güvenilir değildir.<sup>90,91</sup>

#### **2.6.3.4. Kaynak Modülasyon**

Bir sinyalin frekans, genlik veya dalga boyu gibi özelliklerini değiştirmeye modülasyon adı verilir. AAS metodunda kaynağın frekansı doğru akımdan (dc), alternatif (ac) modülasyonuna uğrattırılır.

Bir atomik absorpsiyon ölçümünde, kaynaktan ve alevden gelen ışımının birbirinden ayrılması gereklidir. Her zaman alev ile dedektör arasına yerleştirilen monokromatör, alev ışımınının büyük bölümünü ortadan kaldırır. Bununla birlikte, monokromatörün ayarlandığı dalga boyunda da alevdeki atomların ısı ile uyarılması sonucu ışımaya gözlenir. Bu sinyal giderilmediği için, girişim oluşturabilecek bir kaynak olarak davranabilir.

Oyuk-katod lambasının çıkışını modülasyona uğrattırıp ışık şiddetinin sabit bir frekans ile verilmesini sağlayarak, alev emisyonu etkisi giderilebilir. Dedektör, oyuk-

katot lambasından gelen alternatif sinyali ve alevden gelen sürekli sinyali bir arada görüp bu sinyalleri sırasıyla alternatif ve doğru akıma çevirir.

Genellikle bir motor tarafından çalıştırılan dairesel bir ışık biçerin kaynak ile alev arasına konulmasıyla modülasyon işlemi gerçekleştirilir. Metal ışık biçerin bazı açısız parçalarının çıkarılmasıyla ışın demetinin zamanının bir bölümünde etkilenmeden yoluna devam etmesi diğer bölümünde ise yansması, sağlanır. Işık biçerin sabit bir hızla döndürülmesiyle aleve ulaşan ışınımın periyodik olarak sıfırdan maksimum şiddete, sonra tekrar sıfıra dönmesi sağlanır. Diğer seçenek ise ışık kaynağını çalıştırılan güç kaynağının alternatif akım (ac) ile çalıştırılmasıdır.<sup>88-91</sup>

### **2.6.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi için Cihazlar**

Atomik absorpsiyon için tasarlanmış bir cihaz, moleküler absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan bir sistemdeki temel bileşenlerin aynılarını içerir; bir kaynak, bir numune hücresi (burada alev), bir dalga boyu seçici ve bir dedektör/sinyal okuma düzeneği. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınlı cihazlar sunulmaktadır. Bu cihazlarda hem performans gücü, hem de fiyat açısından (birkaç bin dolardan başlayarak) geniş farklılıklar mevcuttur.<sup>88,90,91</sup>

#### **2.6.3.5.1. Fotometreler**

Minimum bir şart olarak, AAS' de kullanılacak bir sistem, girişim yaratabilecek veya duyarlılığı azaltacak diğer çizgileri ayırıp analitin dalga boyunu yalnız bırakacak darlıkta bir bant kalınlığına sahip olmalıdır. Oyuk-katot lambası ve

filtrelerle donanmış bir fotometre, görünür bölgede ancak birkaç çizgiye sahip olan alkali metallerin ölçümü için yeterli olabilir. Daha esnek yapıda bir fotometre ise rahatlıkla yer değiştirebilecek girişim filtreleri ve lambalar içerecek şekilde tasarlanmıştır. Her element için ayrı bir lamba ve filtre kullanılır.<sup>88</sup>

#### **2.6.3.5.2. Spektrofotometreler**

Atomik absorpsiyon ölçümlerinin çoğu ultraviyole/görünür bölgede çalışan grating monokromatörleri içeren cihazlarla yapılmaktadır. Tipik bir çift ışınlı cihazda oyuk-katot lambasından gelen ışınım biçilerek iki ışına ayrılır. Birisi alevden, diğeri ise alevin arkasından geçirilir. Bir yarı-gümüşlü ayna, bu iki ışını aynı yönde birleştirir. Bu aynı yönde olan iki ışın da farklı fazlardaki, zaman süreçlerinde monokromatöre ve dedektöre ulaşırlar. Sinyal işleyici, ışın kaynağından gelen biçilmiş ve alternatif akım şeklindeki sinyali, alevde üretilen doğru akım sinyalinden ayırır. Referans ve numunedeki alternatif akımlı ışın şiddetleri oranının logaritması alınıp hesaplama sonucu oluşan sayı, absorbans olarak sergilenmek üzere sinyal okuma birimine yollanır.<sup>88</sup>

#### **2.6.3.6. Girişimler**

Analizlerde yanlışlığa sebep olan etmenlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.<sup>88-91</sup>



#### **2.6.3.6.1. Fiziksel Girişimler**

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler, çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilim ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Örnek çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Matriks girişimlerini önlemek için analiz çözeltisi seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilim azaltıcı (örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır.<sup>88-91</sup>

#### **2.6.3.6.2. Spektral Girişimler**

AAS yönteminde spektral girişimler, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyundaki ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar. Elementlerin dar absorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral girişimlere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285,2 nm, Cr ve Os için 290 nm, Ge ve Ca için 422, 7 nm deki hatlarıdır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır.<sup>88-91</sup>

### 2.6.3.6.3. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünleri oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Sonuç olarak düşük değerler elde edilecektir. Buna örnek olarak, artan sülfat ve fosfat konsantrasyonu ile kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş gösterilebilir; Bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturur.

Zor buharlaşan türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir.

Diğer bir metot ise girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan katyonlar kullanılmaktadır. Bu katyonlara serbest bırakıcı reaktifler denir. Örneğin kalsiyum tayininde, aşırı stronsiyum veya lantan iyonlarının katılması, fosfat girişimini en aza indirir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engeller. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, APDC (1-Pirolidin- karbodik asidin amonyum tuzu) ve 8-hidroksikinolin'dir.<sup>88-91</sup>

### 2.6.3.6.4. İyonlaşma Etkileri

Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsizdir. N<sub>2</sub>O'nun kullanıldığı yüksek sıcaklıklı

alevlerde önemli ölçüde iyonlaşma görülür ve aşağıdaki verilen dengenin bir sonucu olarak serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşır.



M yüksüz atom veya molekülü,  $M^+$  ise bu türün iyonunu göstermektedir.  $M^+$  türünün spektrumu  $M^0$  nin spektrumundan tamamen farklıdır. Dolayısıyla ortamda bulunan yüksüz atom veya molekülün iyonları, daha düşük değerlerde sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşma olayının serbest elektronunun ürünlerinden biri olduğu bir denge şeklinde görülmesi, analit atomlarının iyonlaşmasının, alevde bulunan diğer kolayca iyonlaşabilen metallerin varlığından doğrudan etkilenebilir. Böylece, ortamda sadece M türleri değil de B türleri de bulunuyorsa ve B türleri aşağıdaki gibi iyonlaşıyorsa, B'nin oluşturduğu elektronların etkisiyle  $M^0$  nin iyonlaşması azalır.



Analit iyonlaşmasından doğan hatalar genellikle bir iyonlaşma bastırıcı katılarak giderilebilir. Bu karışım aleve yüksek konsantrasyonda elektron verilmesini sağlar, sonuçta analitin iyonlaşması bastırılır.<sup>88-91</sup>

#### **2.6.3.6.5. Zemin Girişimleri**

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin

girişimleri olarak adlandırılır. Zemin absorpsiyonu adı verilen zemin girişimleri, AAS yönteminde en önemli hata kaynağıdır.

Absorpsiyon hücrelerinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk- katot lambasının yaydığı ışığı absorplarlar.

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler. Bu moleküllerin birkaç miligramı grafit fırında, dalga boyuna bağlı olarak, 0,5-1,0 değerinde bir absorbans ölçümüne neden olduğu göz önüne alınırsa, AAS yönteminde en önemli engellenmenin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olduğu daha iyi anlaşılır.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar; çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hiftje yöntemidir.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde, spektrofotometreye oyuk-katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışınlar, bir ışık bölücü yardımı ile

atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomlar ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Daha önce de belirtildiği gibi sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin girişimlerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir.<sup>88,89</sup>

### **2.6.3.7. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin**

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, üzerlerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplarlar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonun en şiddetli olduğu dalga boyu olup, bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı fakat absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbansıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği

ortam şartları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbanları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS’ de örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntem izlenir.<sup>2</sup>

#### **2.6.3.7.1. Kalibrasyon Yöntemi**

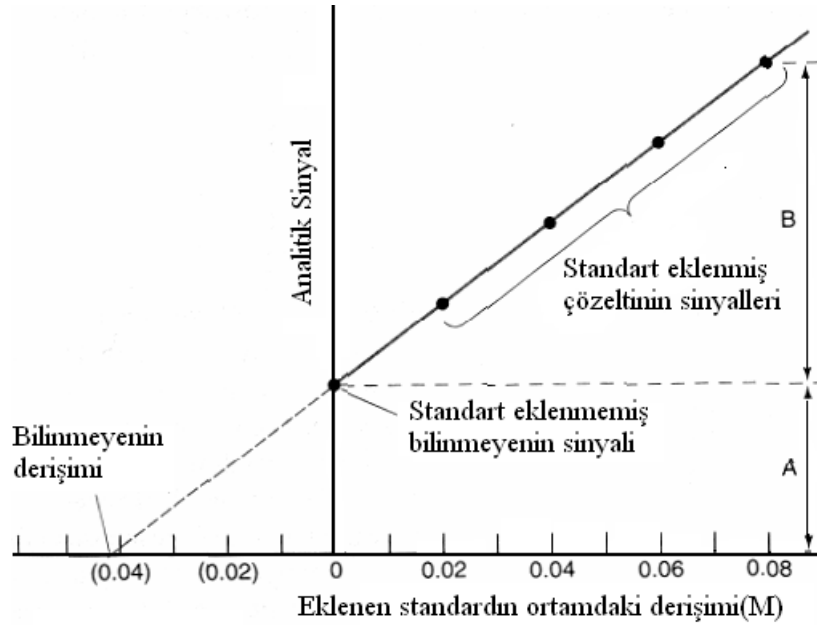
Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorban, derişimle doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin stok standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbanları ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbanları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirelerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe ‘kalibrasyon eğrisi’ denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, absorban değerlerine karşı gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbanları kalibrasyon eğrisinde absorbanın derişimle doğrusal olarak değiştii aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerinin absorbanları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.<sup>2</sup>

#### **2.6.3.7.2. Standart Ekleme Yöntemi**

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir matrikse sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise benzer matrikse sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde zengin matriksden dolayı oluşabilecek girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak

oldukça güçtür. Standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise artan miktarlarda kalibrasyon çözeltileri katılıp her biri çözücü ile eşit hacime tamamlanır. Absorbanslar okunur ve katılan derişime karşı absorbans grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelir (şekil 2.1.). Bu yöntem, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, çözeltilerin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzaması sebebiyle kolay değildir.<sup>2</sup>



Şekil 2. 1. Standart ekleme eğrisinden örnekteki bilinmeyen derişiminin bulunması.

### **2.6.3.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler**

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.<sup>2</sup>

#### **2.6.3.8.1. Duyarlık**

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlık; ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.<sup>2</sup>

#### **2.6.3.8.2. Doğruluk**

Doğruluk, deneyle bulunan bir sonucun doğru değere yakınlık derecesidir ve hata ile belirlenir. Genel olarak söylemek gerekirse, masa, koltuk, bardak gibi eşyaların sayımıyla ilgili ölçümlerin dışındaki bütün ölçümlerde hata vardır. Dolayısıyla analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile, doğru değere ulaşmak mümkün değildir. Ölçme sonuçları doğru değil doğru değere yakın sonuçlardır. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.<sup>2,92</sup>



### 2.6.3.8.3. Kesinlik

Bir analizde elde edilen sonuçların bir birine yakınlığına veya ortalama değere herhangi bir değer arasındaki farka kesinlik denir. Ayrıca tekrarlanabilirlik (r) ve uyarlık (R) kesinlik ölçüleridir.

Tekrarlanabilirlik; aynı laboratuarda, aynı metotla, aynı cihazla, aynı numune üzerinde, aynı analizci tarafından alınan deney sonuçlarından her hangi ikisi arasındaki farkın % 95 ihtimaliyatla en fazla r kadar olacağını ifade eder.

Uyarlık ise; ayrı ülkelerde, ayrı laboratuarlarda, ayrı cihazlarla, ayrı zamanlarda, aynı metotla, aynı numune üzerinde farklı analizciler tarafından elde edilen analzi sonuçlarından, herhangi ikisi arasındaki farkın % 95 ihtimaliyatla en fazla R kadar olacağını gösterir.<sup>2,92</sup>

Kesinlik çeşitli şekillerde verilebilir. Bunlar başlıca;

1. Standart sapma (s)
2. Bağıl standart sapma ( $s / x_{ort}$ )
3. Varyans ( $s^2$ )
4. Varyasyon kat sayısı ( $s / x_{ort}$ )  $\times 100$
5. Yayılma (w)

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_{ort.})^2}{n-1}}$$

Burada;

**s** : Standart sapma

**x<sub>i</sub>** : Her bir ölçümün sonucu

**x<sub>ort</sub>** : Tüm ölçümlerin ortalaması

**n** : Ölçüm sayısı

olarak tanımlanır.

#### 2.6.3.8.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD), tayin elementini içermeyen şahit örneklerden elde edilen absorban değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabit iken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$C_L = \frac{\delta C}{\delta A} \times k \times \sigma$$

Burada ;

$\delta C / \delta A$  : Yöntemin duyarlılığının tersi

$\sigma$  : Şahit deney ölçümlerinden elde edilen absorpsiyon değerlerinin mutlak standart sapması

$k$  : Bir katsayı

olarak tanımlanır.

$k$ , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olan % 95 veya % 99.7 güven seviyesinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biride çalışılan analitin gözlenebilirlik sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için bulunan gözlenebilirlik sınırının, analit için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünmesi gereklidir.<sup>2,92</sup>

#### **2.6.3.8.5. Tayin Sınırı**

Tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ), kullanılan analitin performansı ile ilgili son yıllarda önem kazanan bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilirlik sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabileceği derişim, gözlenebilirlik sınırının 3-10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı denir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim gereklidir.<sup>2,92</sup>

## 2.7. AĞIR METALLERİN ÖZELLİKLERİ

### 2.7.1. Ağır Metallerin Etki Yolları

Vücutta doğal olarak bulunan bazı metallerin sağlığımıza yararları vardır. Örneğin; demir, kansızlığı önler, çinko ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır. Metallerin normal olarak vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiği takdirde, vücutta toksik etki yapmaya başlarlar.

Ağır metaller, yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı daha fazla olan metallerdir. Ağır metallere örnek vermemiz gerekirse, cıva, nikel, kurşun, arsenik, kadmiyum, alüminyum, platin, çinko ve bakır'ı sıralayabiliriz.

Yaşadığımız ortama hava, su, yiyecekler, insanlar tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler ve ürünler vasıtasıyla karışan ağır metaller nefes alma, yutma, ciltten emilme yollarıyla vücudumuza girerler. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından düşükse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar.

Ağır metale maruz kalma konusu tamamen yeni bir konu değildir. Roma imparatorluğunun çöküşüne kurşun kaplar içinde saklanan şarap ve diğer üzüm içeceklerinin büyük katkısı olduğu tarihçiler tarafından belirtilmiştir.

Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallere maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir

şekilde artmıştır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallere iç içe yaşamaktadır. Günümüzün endüstriyel toplumunda bu durumdan kaçış imkânı ne yazık ki, yok gibi görünmektedir.

Ağır metaller bizleri sadece evimizde ve sokakta tehdit etmezler. Ağır metallere maruz kalma konusu bazı iş kollarında çalışan insanlar için çok ciddi bir tehlikedir.

Bu tehlikeye maruz kalan bazı çalışanlar; doktorlar, ilaç sanayi, diş ürünleri, laboratuvar çalışanları, kuaförler, boyacılar, metal sanayi, kozmetik, pil üretiminde çalışanlar ve fotoğrafçılardır.

### **2.7.2. Ağır Metal Zehirlenmesinin Etkileri**

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter üretimi ve kullanımı ile muhtelif hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışlarını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Toksik metallerin çalışmasını etkilediği sistemler; kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, sinir, üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir.

Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin

değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur.<sup>93</sup>

### **2.7.3. Bazı Ağır Metaller ve Özellikleri**

#### **2.7.3.1. Kadmiyum**

Kadmiyum doğada kadmiyum sülfat ve sülfür, kadmiyum oksit, kadmiyum klorür şeklinde ve genelde çinko, bakır ve kurşun madenleriyle birlikte ince partiküller halinde bulunur (10 µmol/L'den az). Atmosferde ana kimyasal tür CdO olmasına rağmen diğer kadmiyum tuzları da bulunabilir.<sup>94-99</sup>

##### **2.7.3.1.1. Vücuda Alınma Yolları**

Solunan havada Cd miktarının 0,1-0,5 µg Cd/m<sup>3</sup> düzeyinde bulunması halinde akciğerler için önemli tehlike gösterir. Günde 20 sigara içen bir insan 2-4 µg Cd almaktadır. Besinlerle, sigara ve hava yolu ile günde yaklaşık 18-200 µg kadmiyum alındığı hesaplanmıştır.<sup>94-99</sup> İçme suyundaki Cd' un sınır değeri 0,006 mg/L' dir.<sup>94</sup> Asitli topraklar (asit yağmurları) besin içeriğindeki kadmiyum derişimini artırır.<sup>94</sup> Asitli topraklarda yetişen bitkiler ve bu topraklarda beslenen hayvanlar yenildiği zaman vücuttaki Cd miktarı artar.

Kadmiyum'un insanda karsinojen etki yaptığı 1976 yılında gösterilmiş ve 1993 yılında, IARC (International Agency for Cancer Research) tarafından Tip 1

karsinogen olarak sınıflandırılmıştır.<sup>94</sup> Kadmiyum genelde prostat, deri, akciğer, özofagus, burun kanserlerine neden olmaktadır. Aslında kadmiyum bileşiklerinin hepsi potansiyel olarak insanda karsinojendir ama belli hedef bölgelerin karsinogeniteye duyarlı olması sıklıkla tür, ırk, yaş ve cinsiyetle ilişkili olmaktadır.<sup>94</sup>

#### **2.7.3.1.2. Kullanım Alanları**

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd, Hg-Cd pilleridir. Normal Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizatör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve floresan lamba yapımında, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılmaktadır. Pencere profilleri sıkça kadmiyum ile sağlamlaştırılmaktadır. Plastiklerde kadmiyum kullanımı, çevresel nedenlerden dolayı İsveç’de yasaklanmış, İsviçre’de ve Avrupa Birliğinde sınırlandırılmıştır.<sup>94</sup>

#### **2.7.3.2. Nikel**

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58.71, yoğunluğu 8.9 olan, gümüşümsü beyaz renkli, demir sertliğinde, kolay işlenebilen ve kolayca tel durumuna getirilebilen bir element olan nikelv paslanmaz ve ısıya dirençli çeliklerin en önemli alaşım

elementlerinden biridir. Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel biyolojik sistemlerde adenozin trifosfat, amino asit, peptid, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturur. Nikel yer kabuğunda 58-94 mg/kg arasında değişen oranlarda bulunur. Sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür. Amerika’ da yapılan çalışmalarda bu miktar 4,8 µg/L olarak belirlenmiştir.<sup>94</sup>

Atmosferdeki nikel oluşum kaynaklarının başlıcasını fuel-oil ve bunun kalıntılarının yakılması, nikel madeninin işlenmesi ve rafine edilmesi, belediye atık insineratörleri (atıkları yakıp kül haline getiren makine veya alet), kömürün yakılması sonucunda meydana gelen nikel sülfat emisyonu havadaki nikel sülfat emisyonunun %20-80’ ini oluşturur. Avrupa’ nın bazı ülkelerinde kentlerden uzak alanlarda 0-0,6 ng/m<sup>3</sup>, kent yakınında 9-50 ng/m<sup>3</sup>, kentlerde ise 60-300 ng /m<sup>3</sup> nikel derişimleri gösterilmiştir.<sup>94</sup>

#### **2.7.3.2.1. Vücuda Alınma Yolları**

Dış ortam havasındaki nikel derişimi 10-20 ng/m<sup>3</sup>, günlük solunum kapasitesi 20 m<sup>3</sup> kabul edilirse, bir insanın günlük olarak aldığı nikel miktarı kırsal bölgede 0,2 µg, kent havasında 0,4 µg olarak hesaplanır. Tütün kullanımı bu miktarı artırır. Günde iki paket sigara içen bir kişinin günde 3-15 µg nikel alması olasıdır. Solunum yolu ile günlük olarak alınabilecek nikel miktarı 0,05-5 mg limitleri arasında değişim gösterir. Nikel’ in akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşir ve akciğerlerde biriken partiküller yine buradan absorbe edilir.<sup>94</sup>



İçilen suda 5 µg nikel varsa bu sudan 2 L tüketen bir kişinin günlük alabileceği nikel miktarı 10 µg' dır.<sup>94</sup>

Genelde bitkisel besinler, hayvansal besinlerden daha fazla miktarda nikel içerir. Absorbe olan nikel ilk önce kan dolaşımına geçer. Normal şartlarda insan vücut sıvılarındaki nikel miktarı kanda 4.5, idrarda 2.7, akciğerde 7.4, böbrekte ise 13,6 µg/kg olarak belirlenmiştir. Emilen nikelin bir kısmı da saçta birikir. Fizyolojik stres ve çeşitli hastalıklar, nikel metabolizma kinetiğini etkiler.<sup>94</sup>

Dünya Sağlık Örgütüne göre çeşitli hayvan ve bitki türlerinin yaşam süreçlerinde önemli bir eser element olan nikelin eksikliği ile oluşacak belirtileri hakkında kesin bilgi bulunmamaktadır. Absorbe olan nikelin atılması en fazla idrarla olur. Bunun yanısıra salya ve ter ile de atılım meydana gelmektedir. Emilmeyen nikel, gaita ile atılır. Nikelin biyolojik yarılanma ömrü 17-53 saattir.<sup>94</sup>

Deri absorpsiyonu sonucunda allerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel ile uzun süreli karşılaşmanın insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar saptanamamışsa da; nikel işinde çalışanlarda astım, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır.<sup>94</sup>

### **2.7.3.2.2. Kullanım Alanları**

Nikel demir üretiminde, diğer metallerin alaşımlarında, metallerin elektrolizle kaplanmasında katalizör olarak, paranın basılması sırasında, bazı bataryalarda, elektronik aksam pillerinde, propilen ve renkli camların boyanmasında kullanılır.<sup>94</sup>

### **2.7.3.3. Çinko**

Çinko birçok mineralde bulunur. Çinko filizleri önce karışık oksitler elde etmek üzere kavrulur sonra karbonla indirgenerek çinko ve kadmiyum metalleri karışımı elde edilir. Kadmiyum ve çinko damıtmayla ayrılır.<sup>94,101</sup>

#### **2.7.3.3.1. Vücuda Alınma Yolları**

Çinko; içme suyu, istiridye, kepek, buğday unu, ekmek, salyangoz, ciğer, böbrek, dana-domuz-kaz eti, lahana, yılan balığı ve yengeçte bulunur. Erişkin insanlarda çinko eksikliği iskelet olgunlaşmasını geciktirir ve mineralizasyonu bozar. Çinko biyolojisi için en büyük problem çinkonun vücutta depo sisteminin olmayışıdır. Bu yüzden çinko alımı ve atımında bir denge olmalıdır. Çinkonun vücutta total içeriği 2-4 g' dır. Fakat plazma derişimi yalnız 12-16  $\mu\text{mol/L}$ ' dir.<sup>94</sup>

#### **2.7.3.3.2. Kullanım Alanları**

Çinko otomotiv, azotlu gübre, cam, çimento, metal, petrol, plastik-sentetik madde, termik enerji ve çelik endüstrisinde geniş oranda kullanılmaktadır. Bu nedenle atık sular çinko açısından incelenmelidir.<sup>94</sup>

#### **2.7.3.4. Kurşun**

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan, kolay işlenebilir mavimsi veya gümüş grisi renginde yumuşak bir metaldir. Erime ve kaynama noktaları oldukça düşüktür. Erime noktası 327.5, kaynama noktası ise 1740 °C' dir. Kurşunun tetraetil veya tetrametil gibi organik komponentlerinin yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaları nedeniyle kirletici parametre olarak önem gösterirler. Tetraetil kurşun ve tetrametil kurşunun her ikisi de renksiz sıvı olup, kaynama noktaları sırası ile 110°C ve 200°C dir. Uçuculuklarının diğer petrol komponentlerinden daha fazla olması nedeni ile ilave edildiği yakıtın da uçuculuğunu artırırılar.<sup>102</sup>

#### **2.7.3.4.1. Vücuda Alınma Yolları**

Kurşun, başlıca hava (benzin, sigara vb), su, yiyecek ve içecekler (anne sütü), toz, toprak, anneden bebeğine geçiş, ilaçlar ve kozmetik ürünler ve deri ile temas gibi yollarla bulaşır.<sup>101,102</sup>

Kurşunun vücuda en önemli alınma yolu solunumladır. Kurşun, buhar ve dumanın solunmasıyla, akciğerler aracılığıyla kana karışır. Endüstrideki kullanım nedeniyle kurşun biyosferde yoğun olarak bulunmaktadır. Havadaki kurşun kaynakları; kurşun ilave edilmiş petrolün yanma ürünleri ve endüstriyel öğütme işlemleri sırasında oluşan kurşun tozlarıdır. Havadaki en önemli kurşun inorganik kurşundur ve esas kaynak benzine eklenerek kullanılan tetraetil ve tetrametil kurşunun yanmasından kaynaklanır. Ev içi havasındaki kurşun konsantrasyonu dışarıdaki hava ile yüksek ilişkili olmakla birlikte, kurşunlu boyaların kullanılması ve sigara içicilerinin varlığı ile artmaktadır.<sup>101,102</sup>

Küçük çocuklar bazen soyulmuş boyayı (tadı tatlıdır) yerler veya ellerine boya kırıntılarından kurşun tozu bulaşır ve ellerini ağızlarına götürürler. Bu onların beyin gelişimi için çok tehlikelidir.<sup>101,102</sup> Kurşun ayrıca toprakta bulunur ve topraktan yiyecek ürünlerinin yetişmesi sırasında transfer olur. Kökler, gövde ve yapraklardan daha fazla kurşun içerir. Tohum ve meyvelerde en düşük konsantrasyondadır. Havada bulunan kurşun, yapraklı sebzelere yapışabilir. Şehir merkezi veya çok yakın bölgelerde bulunan bu sebzelerde kurşun konsantrasyonu daha da artmaktadır. Başlıca kurşun içeren yiyecek ve içecekler, meyveler, sebzeler, et, deniz ürünleri, su, şarap, meşrubat ve tahıllardır. İçme sularının kurşunla kontaminasyonunun majör kaynağı su boruları ve taşıma tankerleridir. Ayrıca yiyeceklerin saklandığı kurşun lehimli konserve kutuları, seramik tabaklar, kristal züccaciye malzemeleri gibi kaynaklardan da kurşun taşınmaktadır.<sup>102</sup>

Daha çok organik kurşun bileşikleri için geçerli bir alınma yolu deriden emilimle olur. İnorganik kurşun bileşiklerinin deriden emilmediği ileri sürülmesine

rağmen, boyalara katılan kurşun oksit ve kurşun karbonat bileşiklerinin, işçilere temas yoluyla geçtiği gösterilmiştir.<sup>101,102</sup>

Kurşun zehirlenmesi bakımından önemli olan nokta, 500-600 derecenin üzerindeki sıcaklıklarda kurşunun buharlaşmaya başlamasıdır. Bu buhar içinde bulunan mikron düzeyinde erimiş kurşun partikülleri, solunum yolu ile vücuda girerler. Daha az miktarda kurşun ise sindirim kanalından alınır. Ancak solunum yollarından alınan kurşunun % 40 kadarı absorbe olup, kan dolaşımına katılırken sindirim kanalından alınan kurşunun ancak % 10 kadarı absorbe olmaktadır. Bu nedenle zehirlenme bakımından solunum yolu ile maruz kalma daha önemli olmaktadır. Organik kurşun bileşiklerinin deri yolu ile absorpsiyonu olabilir. Kan dolaşımındaki kurşun eritrositlere bağlanarak taşınır. Kurşun vücutta depolanan bir metaldir, en çok kemiklerde olmak üzere yumuşak dokularda ve parankimal organlarda da depolanır. Kurşunun vücuttan atılımı da başlıca idrar yolu ile olur. Az miktarda kurşun dışkı ile, ter içinde, saç, tırnak kesilmesi yolu ile, kadınlarda menstruasyonla ve emzirme sırasında sütle vücuttan atılır.<sup>102</sup>

Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle birçok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar.<sup>101,102</sup>

Kandaki kurşun konsantrasyonunun 0.2 µg/mL limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun konsantrasyonu; 0.2 µg/mL limitini aşması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0.3-0.8 µg/mL limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1.2 µg/mL limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği

belirlenmiştir. Havadaki kurşun konsantrasyonu ile kandaki kurşun konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  konsantrasyonunun kanda  $0.01-0.02 \mu\text{g}/\text{mL}$  lik konsantrasyonu oluşturduğu tesbit edilmiştir. İnsanlarda temel (background) kan kurşun konsantrasyonunun  $0.04-0.06 \mu\text{g}/\text{mL}$ , kentsel alanlarda yaşayanlarda ise  $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$  olduğu belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği  $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$  kan kurşun konsantrasyon limitinin aşılması amacı ile; kent havasındaki kurşun konsantrasyonunun  $0.5-1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak hedeflenmesini önermektedir.<sup>102</sup>

#### **2.7.3.4.2. Kullanım Alanları**

Kurşunun en önemli tüketim alanı akü imalatıdır. Yer altı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyaları çeşitli konstrüksiyonlarda kullanılır. Kurşun tetraetil ve tetrametil benzin içinde oktan ayarlayıcı olarak kullanılan kurşun bileşikleridir. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışınlardan korunmada renkli televizyon tüplerinin yapımında, Kristal cam üretiminde, Aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında, Renksiz lenslerin yapımında (yüksek kırılma indisine sahiptir), Su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır.<sup>102</sup>

### **2.7.3.5. Bakır**

Normal koşullarda bakır, yansımasından dolayı kırmızı, saydımlıktan ötüü yeşil renklerde, 8,96 yoğunlukta 1083°C eriyen ve 2310°C' ye doğru kaynayan katı bir cisim halinde bulunur. Yumuşak, kolayca tel ve levha halinde getirilebilen, dövölgen bir metallerdir; ısı iletkenliği çok yüksektir. Elektrik direnci, özellikle arı haldeyken çok azdır, gümüşten sonra en iyi elektrik iletendir. Erimiş bakır soğurken sıkıştığı için, döküm işlerinde kullanılması olanaksızdır. Mekanik özellikleri çok az olduğundan daha çok alaşımları kullanılır.

#### **2.7.3.5.1. Vücuda Alınma Yolları**

Bakır başlıca; zeytin, badem, fındık, ceviz, taze ve kuru üzüm, arpa, tam ekmek, bal, kuzu ciğeri, sarımsak, portakal, pancar, pekmez, brokoli, fasulye ve bezelye gibi besinlerde, içme suyunda ve havada bulunur. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Çoğu bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşiip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri tarım uygulamalarında kullanımını sonucu ortaya çıkmaktadır.

Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür. Bundan dolayı solunma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür maruz kalmayı yaşamaktadırlar. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha çok bakır

miktarına maruz kalmaktadırlar. Çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakır, vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının sağlanmasında görevli enzimler için gereklidir. Protein sentezlenmesinde ve enerji üretiminde görev alır. Alyuvarların oluşumuna katkıda bulunur. Çinko ve C vitamini kullanımı ile beyin ve sinir sistemi sağlığı için gereklidir. Saç ve deri sağlığı için faydalıdır.

Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Bunun yüzde 90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. Bebeklerde günlük 0,5-1 mg, çocuklarda 1 - 2 mg ve yetişkinlerde de ortalama 2,5 mg kadar bakır alınması günlük bakır ihtiyacını karşılayacaktır.

Bakırın yeterince alınmaması durumunda kansızlık görülür. Bakır eksikliği, vücut direncinin azalmasına, güçsüzlük, deride yara ve egzama gibi problemlere yol açar. Ayrıca, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve çarpıntı meydana gelebilir. Bağışıklık sistemi zayıflar. Kemikler ve dokuların yapısı olumsuz etkilenir. İnsan vücudu besinlerdeki bakırın ancak %5 kadarını emebilmektedir. Bakır eksikliği, bakır açısından yetersiz beslenme, bakırın yeterince emilememesi ya da fazla çinko alımı gibi nedenlerden kaynaklanabilmektedir. Bakırın aşırı dozda alınması, vücutta bakır fazlalığı oluşmasına neden olur. Bakır fazlalığı ise kanser riskini büyük oranda arttırmasının yanı sıra depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açar.<sup>103</sup>



### 2.7.3.5.2. Kullanım Alanları

Bakır, ısı ve elektriği çok iyi iletir. Bu yüzden kazanlar, ısı değiştiricileri ve mutfak gereçleri üretiminde kullanılır. Elektrik alanındaki uygulamaları (elektrik telleri, iletkenler, bobinler, vb.) toplam bakır üretiminin yarısından çoğunu tüketir. Ayrıca, aşınmaya karşı dayanıklılığı nedeniyle, çatı kaplama levhaları ve boru yapımında ve işlenmesi kolay bir maden olduğu için süs eşyası yapımında kullanılır. Tarımda, su yosunu öldürücü (algasit) olarak kullanılır. Şekerlerle yapılan analitik kimya testlerinde kullanılan Fehling çözeltisi gibi çeşitli bileşimler de bakır içerirler.

Bakır alaşımları, bakır ve kalay alaşımı olan bronzlar, kalay oranına (% 40' a varabilir) göre çeşitli alanlarda kullanılırlar. Pirinçlerde, bakır ve çinko alaşımlıdırlar ve % 10-% 45 arasında çinko içerebilirler. Bakıra oranla daha kolay işlenebildikleri ve daha ucuz oldukları için, daha yaygın biçimde kullanılırlar. Kumproalüminyumlar (alüminyum bronzu) % 5- % 12 oranlarında alüminyum içeren sarı renkli alaşımlardır; para yapımında ve musluk sanayisinde kullanılırlar. Kuprosilisyumlar (silisyumlu bronzlar), % 1 - % 2 oranlarında silisyum içerirler, bakırdan daha sağlamdırlar. Elektrik iletkenleri de aşağı yukarı aynıdır (telefon kablolarının yapımında kullanılırlar). Mekanik nitelikleri çeliğinkiyle karşılaştırılabilir, ısı iletkenlikleri çok yüksektir ve kuvvetli darbeler altında bile kıvılcım çıkarmazlar, güvenlik gereçlerinin yapımında kullanılırlar.<sup>104</sup>

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Cihaz ve Malzemeler

##### 3.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Çalışmada kurşun, çinko, kadmiyum, nikel ve bakır matallerinin zenginleştirilmesi için optimum şartların bulunmasında Perkin Elmer marka 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Çalışılan elementler için aletsel parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Türü
Pb	283,31	10	Hava/Asetilen
Cd	228,80	4	Hava/Asetilen
Zn	213,86	15	Hava/Asetilen
Cu	324,75	15	Hava/Asetilen
Ni	232,00	25	Hava/Asetilen

##### 3.1.2. pH Metre

pH ayarlamalarını yapmak için Metler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

### **3.1.3. Mikrodalga Fırın**

CEM marka mikrodalga fırın kullanılmıştır.

### **3.1.4. FTIR Spektrometersi**

Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

### **3.1.5. Elementel Analiz**

EA1108CHNS-O, FISON-S-INSTRUMENT marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

### **3.1.6. Peristatik Pompa**

Watson Marlow Sci 323 marka peristatik pompa kullanılmıştır.

### **3.1.7. Deiyonize Su Cihazı**

MILLIPORE marka Direct-Q UV 3 model saf su cihazı kullanılmıştır.

## **3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları**

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit gibi) deiyonize su kullanılarak hazırlandı.

### **3.2.1. Kadmiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

2,75 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.2. Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

1,598 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.3. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

3,99 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.4. Nikel Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

5,26 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.5. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

3,80 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.6. Sodyum Stok Çözeltisi, 100.000 mg/L**

12,72 g NaCl yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacmi 50 mL' ye tamamlandı.

### **3.2.7. Potasyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L**

1,91 g KCl yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacmi 100 mL' ye tamamlandı.

### **3.2.8. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L**

2,77 g CaCl<sub>2</sub> yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

### **3.2.9. Magnezyum Stok Çözeltisi, 10.000 mg/L**

4,96 g MgSO<sub>4</sub> yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

## **3.3. Standart Çözeltiler**

Hazırlanan Kadmiyum, Kurşun, Çinko, Nikel ve Bakır stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak bu metallerin standart çözeltileri hazırlandı.

### **3.3.1. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 41,5 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı.

### **3.3.2. Nitrik Asit Çözeltisi, 2M**

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik nitrik asit çözeltisinden 34,8 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı.

### **3.3.3. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1M**

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 82,9 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.3.4. Nitrik Asit Çözeltisi, 1M**

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik nitrik asit çözeltisinden 69,4 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### **3.3.5. Hidroklorik Asit Çözeltileri (0.1,0.25,0.5 M)**

Daha önce hazırlanan hidroklorik asit çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.1,0.25 ve 0.5 M hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

### **3.3.6. Nitrik Asit Çözeltileri (0.01, 0.1, 0.25, 0.5 M)**

Daha önce hazırlanan nitrik asit çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.01, 0.1, 0.25 ve 0.5 M nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

### **3.3.7. Sodyum Hidroksit Çözeltisi, 1M**

20 g sodyum hidroksit deiyonize suda çözülerek hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

### **3.3.8. Sodyum Hidroksit Çözeltisi (0,01, 0,1, 0,25 M)**

Daha önce hazırlanan 1M sodyum hidroksit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,01, 0,1, 0,25M sodyum hidroksit çözeltileri hazırlandı.

## **3.4. Kapların Temizliği**

Eser metallerin tayininde kimyasal kirlenme ve analit kayıpları analit derişimini değiştiren önemli faktörlerdendir. Laboratuvar çevresindeki tozlar, reaktiflerin saflığı ve örneklerin temasta olduğu laboratuvar malzemeleri potansiyel kirlenici kaynaklardır. Sıvı örnekler hazırlanırken, katıların çözülmesi için kullanılan reaktiflerden ve kap çeperlerinden kirlilik gelebilir ve dolayısıyla eser metal ölçümlerinde pozitif hatalar olabilir. Bu yüzden kullanılan laboratuvar malzemeleri kullanılmadan önce temizlendi ve kurutuldu. Çalışmalarda kullanılan cam

malzemeler sırasıyla deterjan, çeşme suyu, 1:1 HNO<sub>3</sub>, çeşme suyu, 1:1 HCl, çeşme suyu ve son olarak deiyonize su ile iyice yıkandı.<sup>8</sup>

### **3.5. Amberlit XAD-16' nın Hazırlanışı**

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlarına sert ve değişmeyen gözenekli yapılara sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir.

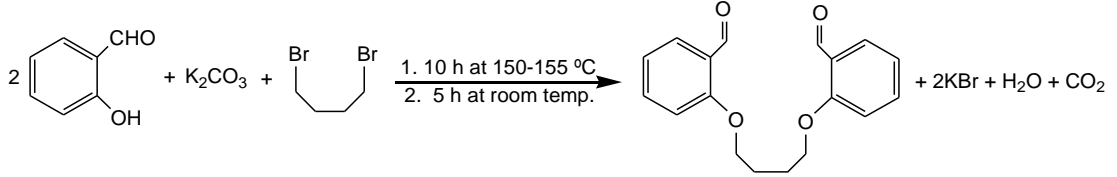
Çalışmamızda, yüzey alanı 800 m<sup>2</sup>/g ortalama gözenek çapı 10,00 nm olan Amberlit XAD-16 kopolimeri kullanılmıştır. Amberlit XAD-16, polistiren divinilbenzen reçinesi olup aromatik karakterde, oldukça hidrofobiktir ve apolar özelliktedir.

Amberlit XAD-16 reçinesi, SIGMA firmasından satın alındıktan sonra organik ve inorganik safsızlıklar içerebileceğinden dolayı bu safsızlıkları bertaraf etmek için reçinemizin üzerine 4 M HCl ilave edilidi ve 24 saat karıştırıldı. Asitle muamele edilen reçine süzöldü ve reçine'nin pH'ı nötr olana kadar deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra etil alkol su karışımı (1:1) ile yıkandı ve son olarak tekrar deiyonize su ile yıkanan reçine kututulduktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Hazır hale gelen reçinemiz polietilen kaplarda saklandı.<sup>105,81</sup>



### 3.6. 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Sentezi

İlhan, S. ve arkadaşları tarafından 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (**1**) sentezlendi.<sup>9</sup>

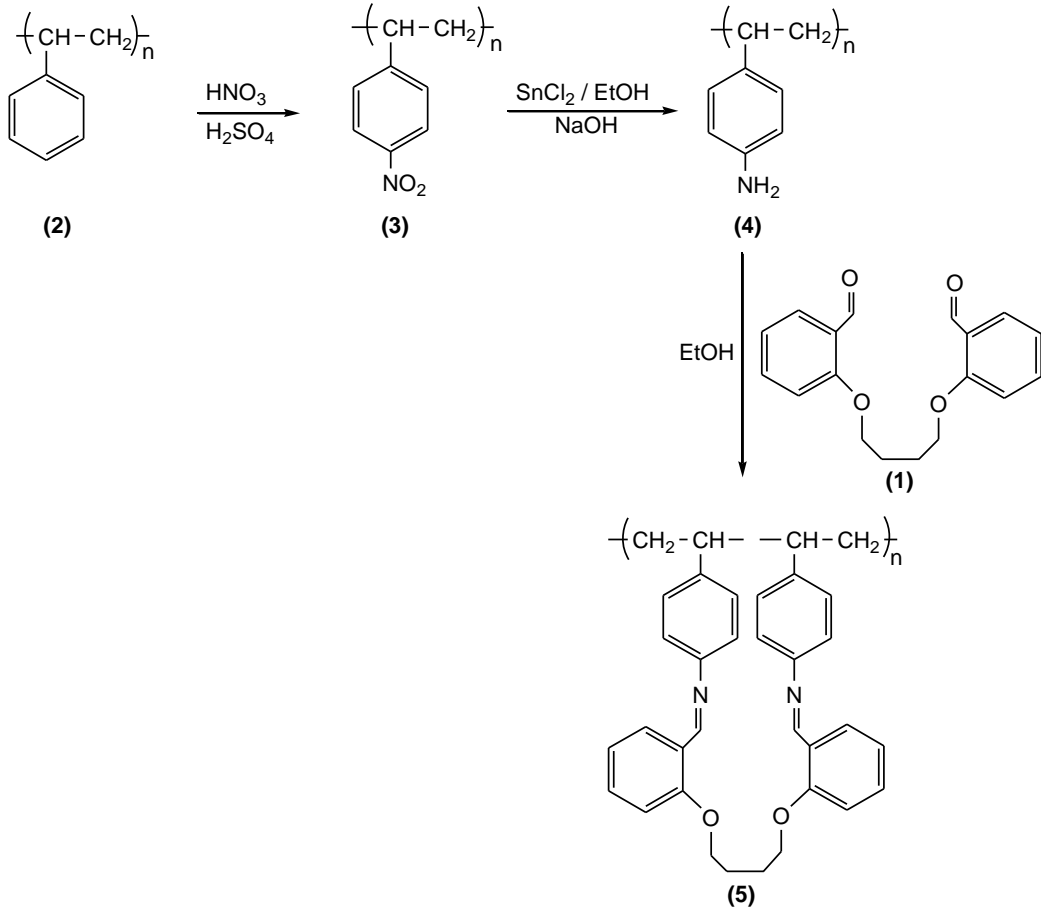


**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (**1**)'in sentez şeması

### 3.7. Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Sentezi

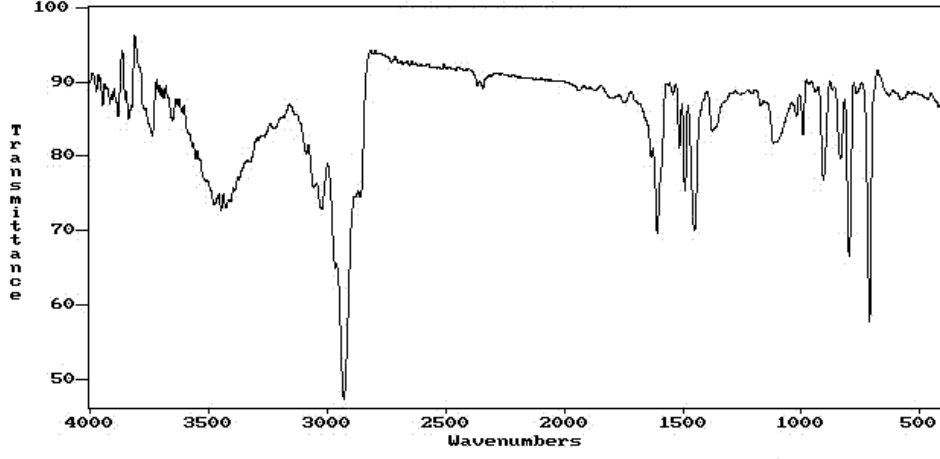
Amberlit XAD-2'nin nitrolanması ve nitrolanmış grubun amin grubuna indirgenmesi ile ilgili yayınlanmış olan literatürlerden<sup>65,77</sup> faydalanıldı ve literatürde verilen yöntemin aynısı Amberlit XAD-16'nın (**2**) nitrolanması (**3**) ve daha sonra amin grubuna indirgenmesi (**4**) reaksiyonlarında kullanıldı. Karakterizasyonları IR spektrometresi ile yapıldı. Amin grubuna indirgenmiş amberlit XAD-16 ile daha önce S. İlhan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (**1**)<sup>9</sup> etilalkol içerisinde reaksiyona sokularak Amberlit XAD-16- 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (**5**) sentezlendi. Elde edilen ligandın (**5**) karakterizasyonu IR spektrometresi ve elementel analiz ile yapıldı.

Sentezlemiş olduğumuz Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandımız (5) bundan sonraki çalışmalarımızda adsorban olarak kullanıldı.



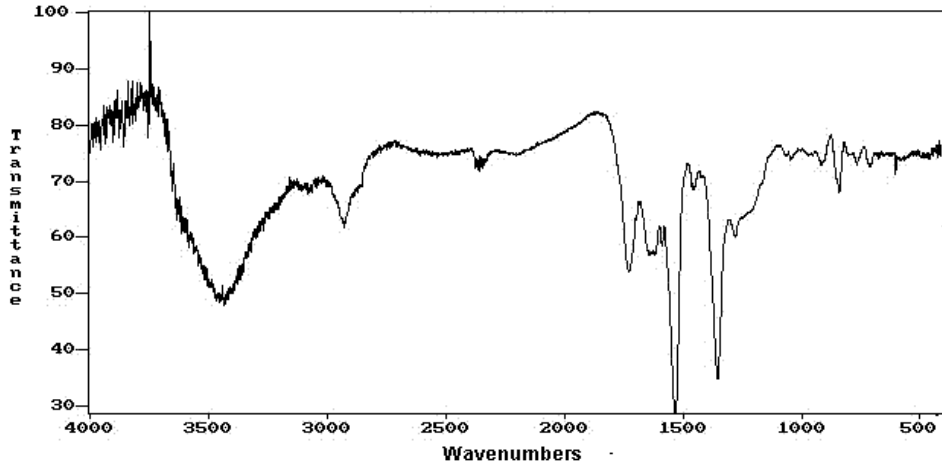
**Şekil 3.2.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan (5)'in sentez Şeması

### 3.7.1. FTIR Spektrumları



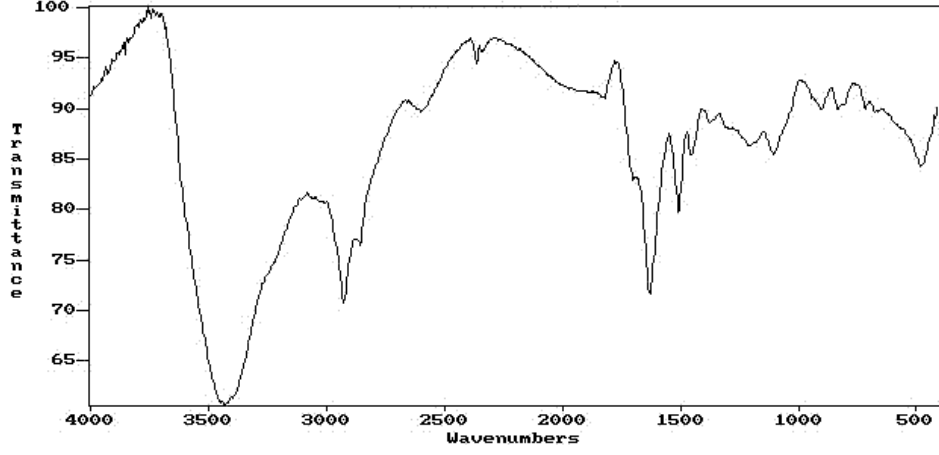
Şekil 3.3. Amberlit XAD-16 kopolimeri (2)'nin IR spektrumu

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 3056, 3018,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2928,  
 $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ : 1452,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}} \text{ düzlem içi eğilmesi}$ : 1375



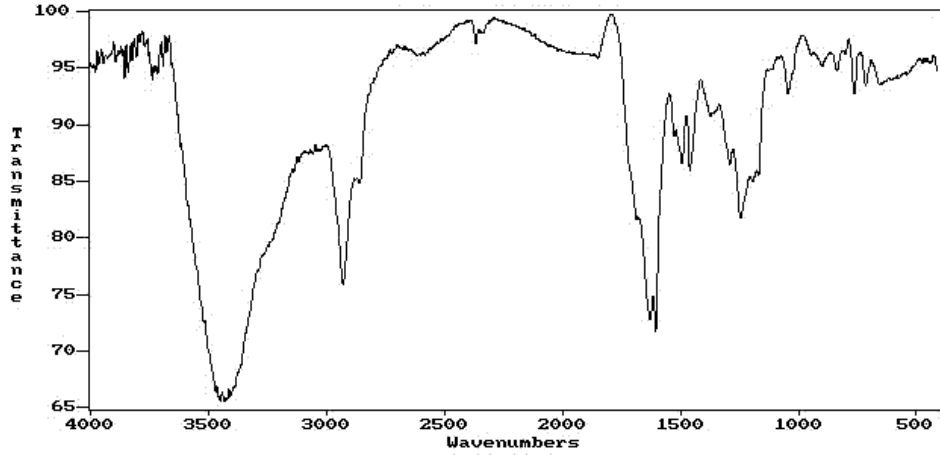
Şekil 3.4. Amberlit XAD-16-NO<sub>2</sub> (3)'ün IR spektrumu

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2928,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ : 1529,  
 $\nu(\text{C-N})$ : 1356,  $\nu(\text{N-O})$ : 1279



Şekil 3.5. Amberlit XAD-16-NH<sub>2</sub> (4)'ün IR spektrumu

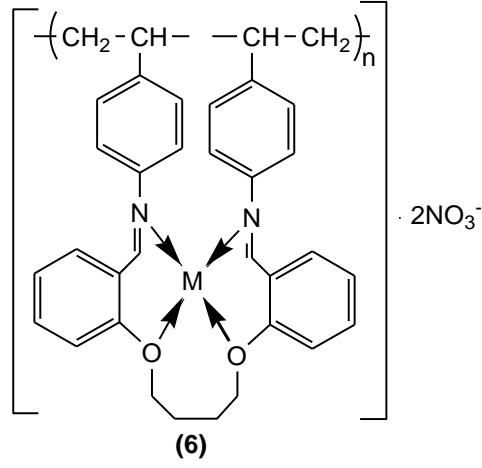
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{EtOH})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2929,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2852,  
 $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ : 1451,  $\nu(\text{C-N})_{\text{arom.}}$ : 1370



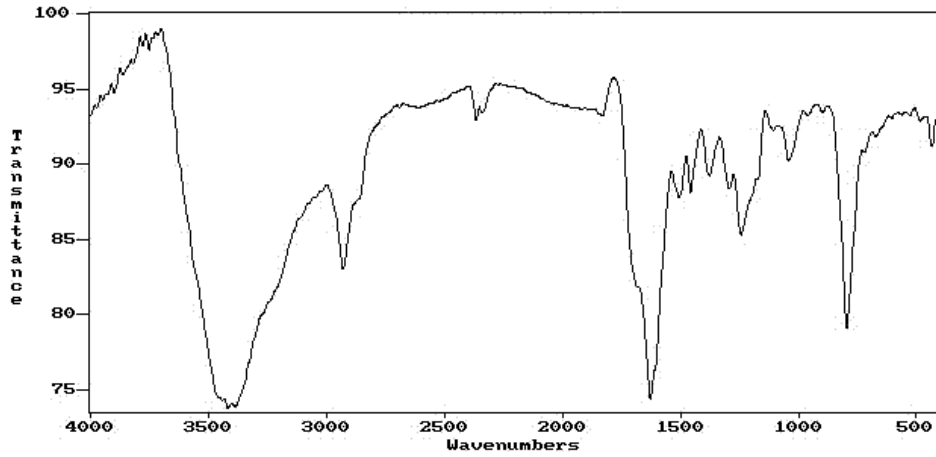
Şekil 3.6. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandı (5)'in IR spektrumu

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2934,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2857,  $\nu(\text{C=N})$ : 1631,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$  : 1491, 1459,  $\nu(\text{C-N})$ : 1368,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$  : 1291, 1247,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$ : 1170,1041

### 3.7.1.1. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) Ligandının Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin IR Spektrumları

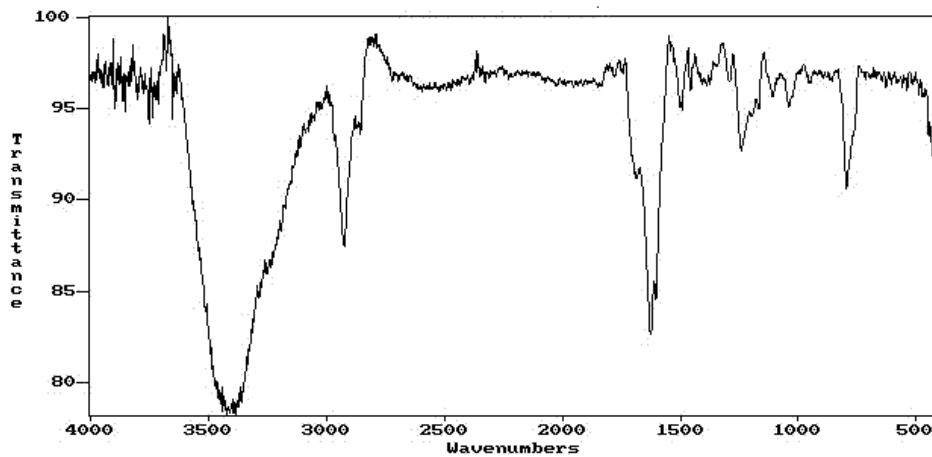


**Şekil 3.7.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Metallerle oluşturduğu komplekslerin yapısı **(6) M**; Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II)



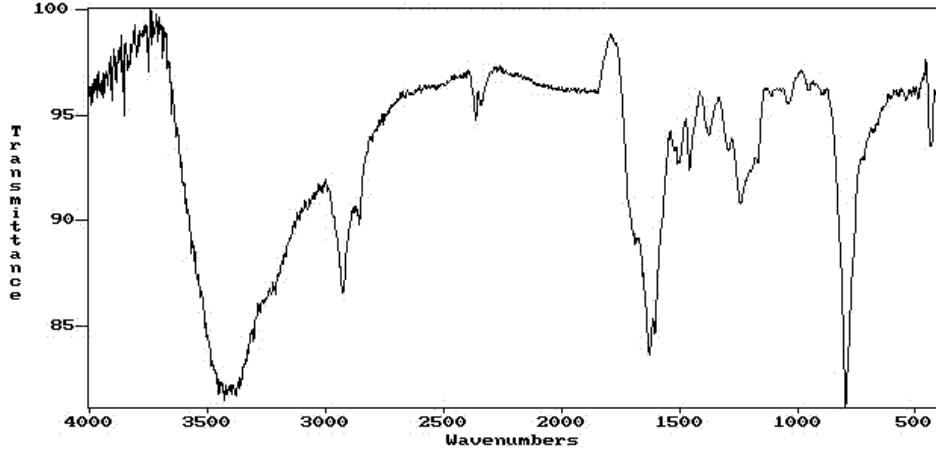
**Şekil 3.8.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Pb kompleksinin IR spektrumu

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2928,  $\nu(\text{C=N})$ : 1625,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ : 1510, 1458,  $\nu(\text{C-N})$ : 1380,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$ : 1292, 1240,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$ : 1105-1041,  $\nu(\text{Pb-N})$ : 520,  $\nu(\text{Pb-O})$ : 432



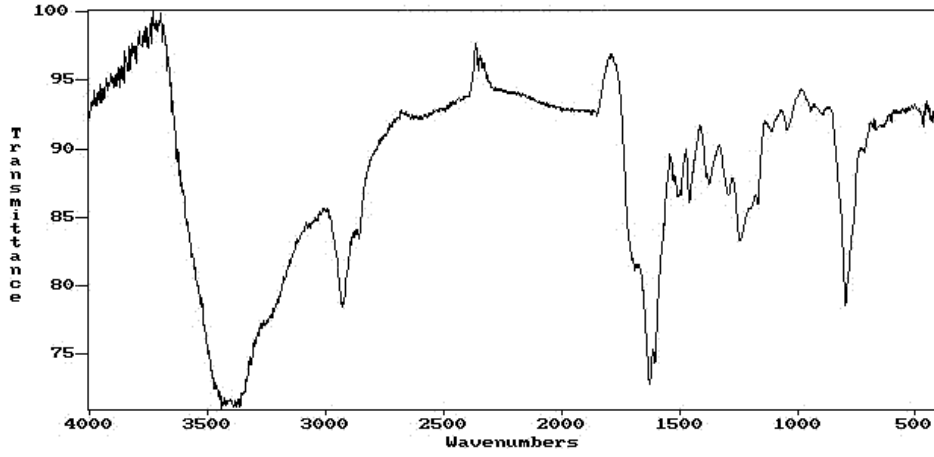
**Şekil 3.9.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Cd kompleksinin IR spektrumu

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3417,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2923,  $\nu(\text{C=N})$ : 1625,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$  : 1496, 1452,  $\nu(\text{C-N})$ : 1380,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$  : 1290,1240 ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$  : 1105-1035,  $\nu(\text{Cd-N})$ : 518,  $\nu(\text{Cd-O})$ : 436



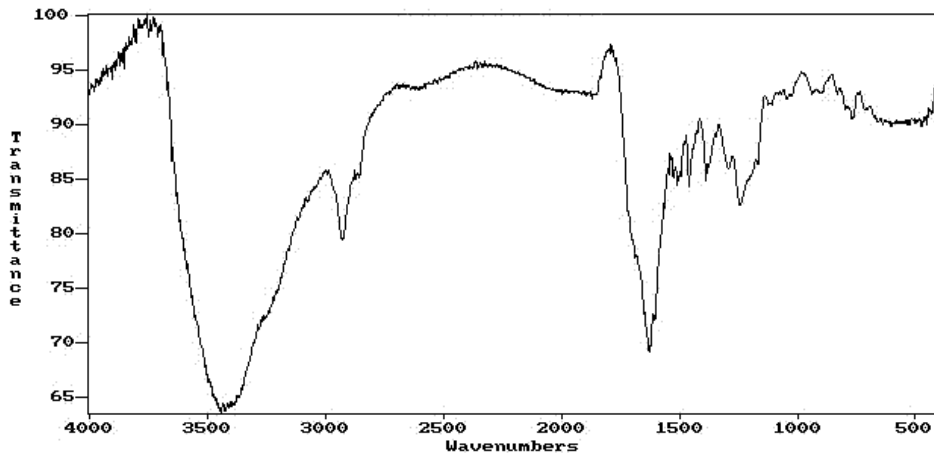
**Şekil 3.10.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Zn kompleksinin IR spektrumu

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3421,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2928,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2851,  $\nu(\text{C=N})$ : 1625,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$  : 1504, 1452,  $\nu(\text{C-N})$ : 1375,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$  : 1290,1240 ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$  : 1163-1041,  $\nu(\text{Zn-N})$ : 514,  $\nu(\text{Zn-O})$ : 432



**Şekil 3.11.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3396,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2922,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2857,  $\nu(\text{C=N})$ : 1625,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$  :1496,1458,  $\nu(\text{C-N})$ : 1375,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$  : 1292,1240 ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$  : 1170, 1105,1047,  $\nu(\text{Cu-N})$ : 521,  $\nu(\text{Cu-O})$ : 463



**Şekil 3.12.** Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu



**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{EtOH})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ : 2928,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ : 2857,  $\nu(\text{C=N})$ : 1625,  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$  : 1510,1458,  $\nu(\text{C-N})$ : 1388,  $\nu(\text{C-O})_{\text{arom.}}$  : 1292,1240 ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{alif.}}$  : 1124, 1105,1047,  $\nu(\text{NĠ-N})$ : 518,  $\nu(\text{NĠ-O})$ : 458

### 3.7.2. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Ligandının

#### Elementel Analiz Sonuçları

Zenginleştirme çalışmalarımızda adsorban olarak kullanacağımız Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandı'nın (5) kapalı formülü:  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{2H}_2\text{O}$ 'dur.

**Hesaplanan (%) :** C: 76.12      H: 5.97      N: 5.22

**Bulunan (%) :** C: 75.98      H: 6.01      N: 5.13

### 3.8. Katı Faz Özütleme Kolonunun Hazırlanması

İncelenen eser elementlerin, alevli AAS ile tayinleri öncesi zenginleştirilmesinde Varian marka 1.0 cm × 10.0 cm polietilen kolon kullanıldı. Çalışmalarımızda katı faz olarak kullanılacak olan modifiye edilmiş Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan'ın 0.25 g'ı üzerine 10 mL deiyonize su ve 2 mL metil alkol eklenip bir gece karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra homojen hale gelen karışımımız hiçbir basınç uygulamadan kolona yavaş yavaş aktarıldı. Aktarma işlemi bittikten sonra 1 mol/L HCl ve deiyonize su geçirildi <sup>81</sup> ve

bu işlemlerden sonra kolonumuz kullanıma hazır hale getirilmiş oldu. Kolon zenginleştirme amacıyla her kullanımdan sonra bol miktarda deiyonize su ile çalkalanıp, yıkandı. Kolon kullanılmadığı zamanlarda kolonda bulunan reçine deiyonize su içerisinde ve ağzı kapalı biçimde bekletildi.

### 3.9. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan örnek çözeltiler kolonlardan her biri için bulunan en uygun akış hızlarıyla geçecek şekilde süzülmüştür. Adsorban üzerinde tutunan iyonların her biri için belirlenen en uygun hacimde elüsyon çözeltileri ile geri alınmıştır. 10 mL'lik deney tüplerine alınan çözeltilerdeki elementler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir.

Tayin sonucunda teorik olarak bulunması gereken kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel elementlerinin derişimi ile FAAS'de analiz sonucu bulunan derişimden geri kazanma verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanma verimi (\%R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi (mg/L)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim (mg/L)}} \times 100$$

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği çiziminde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin matriksleri, deriştirilmiş haldeki sentetik numune

çözeltilerinin matrikslerine benzetilmiştir. Her element için, hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

### **3.10. Deneyle ve Sonuçlar**

Bu çalışmanın amacı; kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel elementlerinin modifiye edilmiş Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için yöntem geliştirmek olduğundan, belirtilen elementler için en uygun zenginleştirme şartları araştırıldı.

Geri kazanma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, elementlerin adsorban yüzeyinde hangi pH’da tutunacağı, ikincisi ise adsorban yüzeyinde tutunan elementlerin geri kazanılmasında kullanılan çözücülerin cinsi ve derişimidir. En uygun pH’yı belirlemek amacı ile hidronyum iyonunun geri kazanma verimine etkisi incelendi ve en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığı tespit edildi.

Ayrıca en uygun geri alma çözücüsünün cinsi ve derişimi de araştırıldı. Bu amaçla, literatürlerde çoğunlukla verilen geri alma çözücülerini denendi. Daha önce belirlenen en uygun pH’ta en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulundu.

Geri kazanma verimine adsorban miktarı, çözelti hacmi ve kolondan çözeltinin akış hızı da etki yapacağından dolayı bunların etkisi de incelendi. Yeterli tutunmanın olabilmesi için kolonda kullanılacak adsorban miktarının yeterli olması gerekmektedir. Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi araştırılarak ne kadar

düşük derişimlerde zenginleştirme yapabileceği bulundu. Kolon tekniğinde çözeltinin akış hızı tayin süresini belirleyen en önemli etkidir. Bu nedenle her element için yeterli tutunmanın olduğu en yüksek akış hızları bulundu.

Çalışmalar, başlangıçta sadece tayin elementini içeren sulu sentetik örnekler ile yapıldı. Gerçek örnekler ile çalışıldığında ise çözelti ortamında birçok iyon bulunmaktadır ve bu iyonların çalışılan elementin geri kazanma verimine etkileri söz konusu olabilir. Bu sebeple kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları için geliştirilen zenginleştirme yönteminin kullanımında, bazı iyonların bozucu etki yapıp yapmadıkları ayrı ayrı araştırıldı.

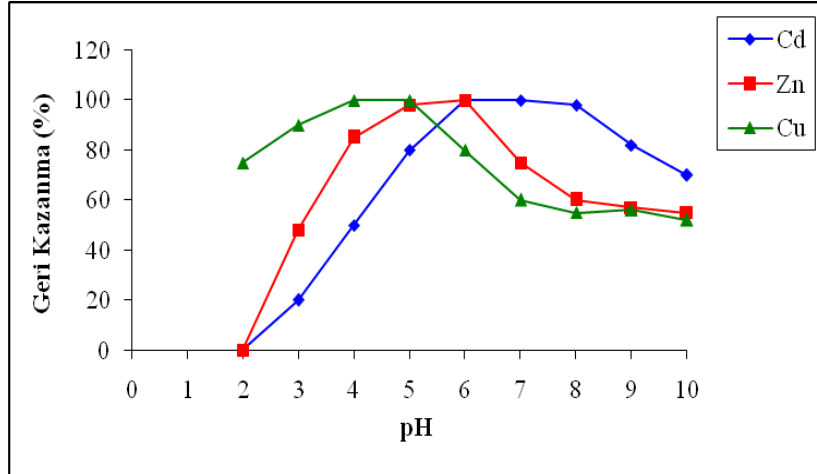
Geliştirilen yöntem Dicle nehir suyu, Elazığ Maden Çayı, Diyarbakır ilinde yetişen marul, maydanoz örnekleri ve trafiğin yoğun olduğu yerlerden alınan otomobil egzoz partikülleri gibi gerçek örneklere uygulandı. Ayrıca Dicle nehir suyu örneğine, standart ekleme yöntemi kullanılarak yöntemin doğruluğu tespit edildi. Geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemlerinin hem doğruluğunu hem de uygulanabilirliğini göstermek amacıyla yöntem standart referans maddeye (NCS-DC 73350) uygulandı. Önerilen zenginleştirme yönteminin performansı hakkında bilgi vermesi açısından kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları için yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınır değerleri bulundu.

Aşağıda çalışılan her element için yukarıda belirtilen değişkenlerin belirlenmesi amacı ile yapılan çalışmalar verilmiştir.

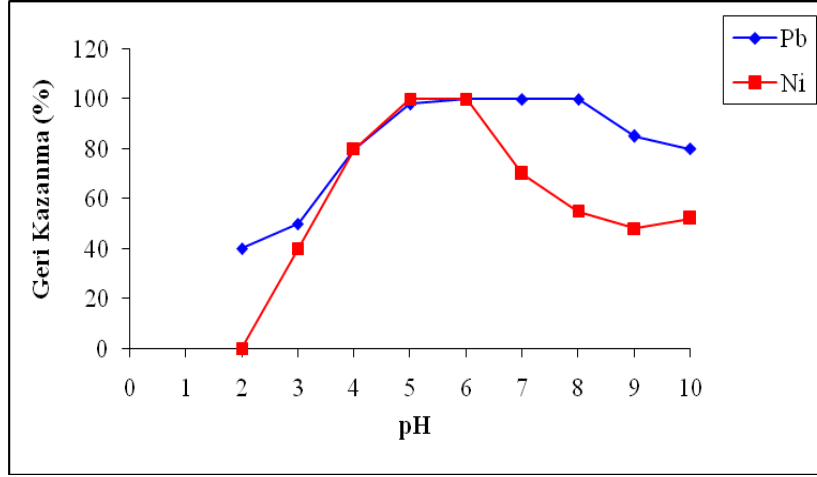
### 3.10.1. Analitlerin Kolonda Alınmalarına pH' nın Etkisi

İçerisinde 250 µg Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler, HCl ve NaOH çözeltileri ile istenilen pH' lara ayarlandıktan sonra 0.25 g Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan içeren kolondan yaklaşık 1 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Tutunan iyonlar 10 mL 1M HCl ile geri alındıktan sonra alevli AAS yöntemi ile tayin edildi.

Şekil 3.13. ve 3.14. İncelendiğinde en iyi tutunmanın gerçekleştiği pH aralıkları, Pb(II) için pH= 5-8, Cd(II) için pH= 6-8, Ni(II) için pH= 5-6, Cu(II) için pH= 4-5 ve Zn(II) için pH= 5-6 olduğu ve çalışılan metallerin bu pH aralıklarında nicel olarak zenginleştirilebilecekleri görülmektedir.



Şekil 3.13. Cd(II) , Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılmasına pH' nın etkisi



**Şekil 3.14.** Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasına pH' nın etkisi

Bu sonuçların ışığında zenginleştirme çalışmalarımızda, en iyi tutunmanın gerçekleştiği en düşük pH değerini seçtik. Bu değerler; Pb(II), Ni(II), Zn(II) iyonu için pH= 5.00, Cd (II) iyonu için pH= 6.00 ve Cu(II) iyonu için pH= 4.00 olarak belirlenmiştir.

### **3.10.2. Analitlerin Geri Kazanılmasına Eluent Türü, Derişimi ve Eluent Hacminin Etkisi**

Analitlerin geri kazanılmasını sağlamak için çalışılan bir diğer önemli zenginleştirme faktörü eluent türü ve hacmidir. Adsorbanın kısa sürede bozulmasını önlemek için elüsyon çözeltisi olarak seçilen asitin konsantrasyonu' nun ve hacminin mümkün olduğu kadar düşük olması gerekmektedir. Dolayısıyla kullanacağımız elüsyon çözeltisini seçerken mümkün olduğu kadar düşük hacim ve düşük konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi seçilmelidir.

Analitlerin geri kazanılmasına eluent türü, derişimi ve eluent hacminin etkisini incelemek için içerisinde 250 µg Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik örnek çözeltiler her bir metal için daha önce belirlenen en uygun pH'ya ayarlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltiler 0.25 g adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ) içeren kolondan yaklaşık 1mL/dk akış hızıyla geçirildi. Tutunan metal iyonları, ayrı ayrı 0.25, 0.5 ve 1.0 M HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak geri alındı ve bunların kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikelin geri kazanma verimine etkileri araştırıldı. Ayrıca elüsyon çözeltilerinin farklı hacimlerinin geri kazanma verimlerine etkileri incelendi.

Çizelge 3.2. ve 3.3. incelendiğinde, bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarında, adsorban üzerinde tutunan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0.5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1 M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1 M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmasına karar verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 0.25, 0.5 ve 1.00 M HCl ile 3, 5 ve 10 mL hacimler kullanıldığı zaman elde edilen geri kazanma yüzdeleri

Elüsyon Çözeltisinin Türü	Elüsyon	Elüsyon	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
	Çözeltisinin Derişimi	Çözeltisinin Hacmi	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma
	(mol/L)	(mL)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
HCl	0.25	3	0	74	63	67	48
		5	0	86	70	80	62
		10	0	88	82	85	75
	0.5	3	0	86	81	83	85
		5	0	100	100	100	90
		10	0	100	100	100	99
	1	3	84	88	85	78	85
		5	91	100	100	100	93
		10	100	100	100	100	100

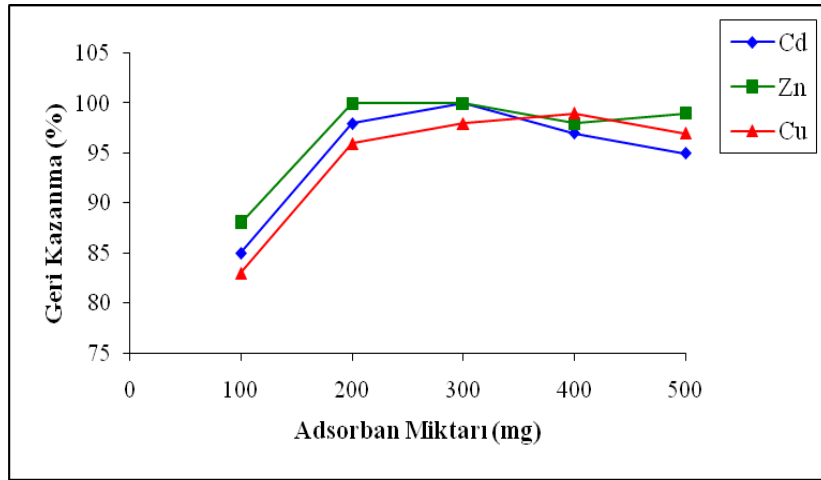


**Çizelge 3.3.** Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 0.25, 0.5 ve 1.00 M HNO<sub>3</sub> ile 3, 5 ve 10 mL hacimler kullanıldığı zaman elde edilen geri kazanma yüzdeleri

Elüsyon Çözeltilisinin Türü	Elüsyon	Elüsyon	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
	Çözeltilisinin Derişimi	Çözeltilisinin Hacmi	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma	Geri kazanma
	(mol/L)	(mL)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
HNO <sub>3</sub>	0.25	3	47	55	53	58	45
		5	60	75	60	70	53
		10	70	80	72	77	68
	0.5	3	61	78	82	79	72
		5	70	90	96	90	85
		10	78	98	100	99	94
	1	3	88	85	88	84	83
		5	93	100	99	100	92
		10	100	100	100	100	99

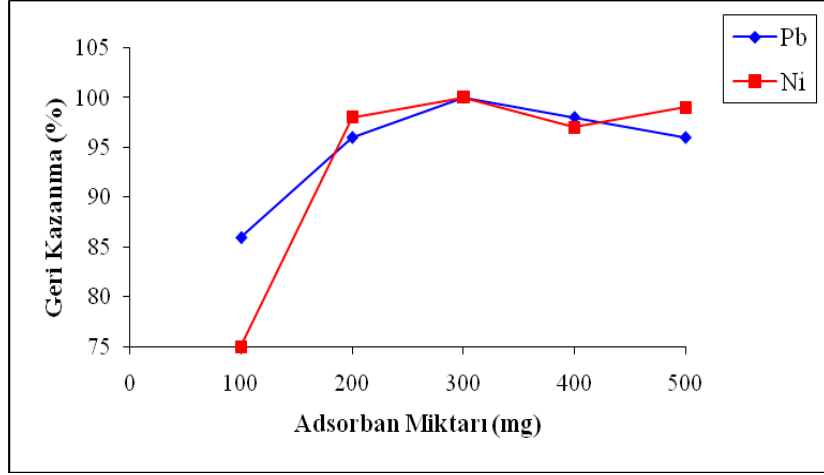
### 3.10.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Adsorban Miktarının Etkisi

İçerisinde 250 µg Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler daha önce belirlenen optimum pH'larına ayarlandıktan sonra 100-500 mg aralığında adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolonlardan yaklaşık 1mL/dk akış hızıyla geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) metalini geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.



**Şekil 3.15.** Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

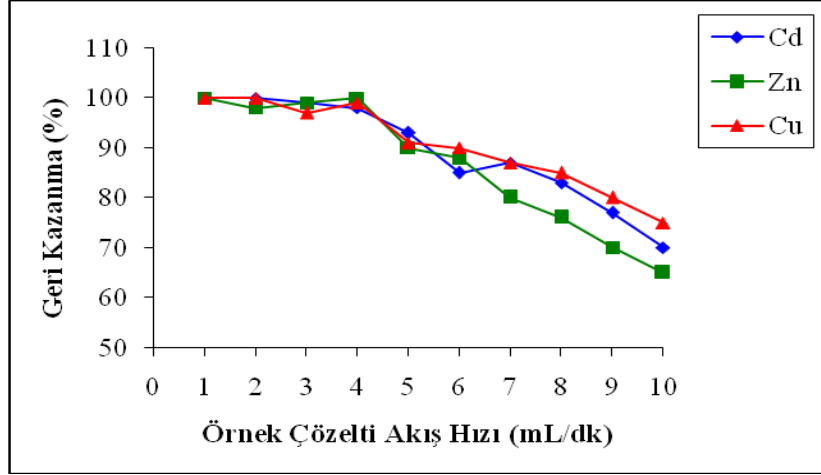
Şekil 3.15. ve 3.16. incelendiğinde 250 mg' dan 500 mg' a kadar adsorban miktarı kullanıldığında %100' e yakın bir geri alma gözlenmektedir. Bu nedenle, çalışılan metaller için nicel geri kazanmanın olduğu ve yeterli akış hızının sağlanabildiği 250 mg' lık adsorban miktarı en uygun değer olarak belirlendi.



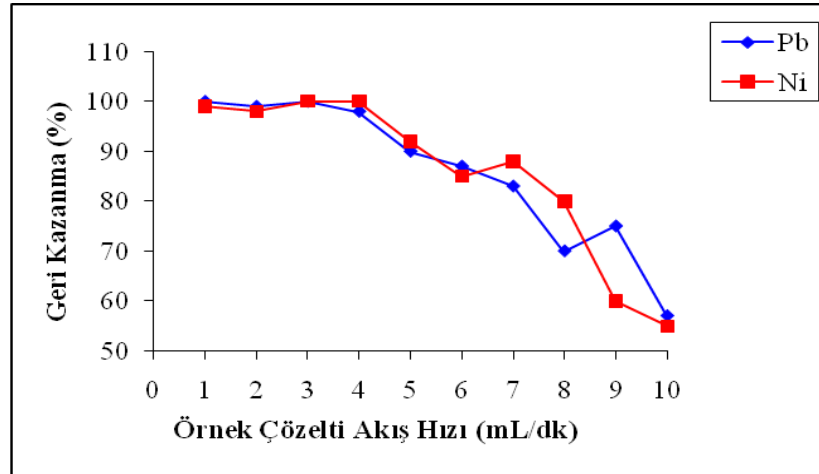
**Şekil 3.16.** Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

#### 3.10.4. Analitlerin Geri Kazanılmasında Örnek Akış Hızının Etkisi

Adsorban üzerinde metal çözeltilerinin alıkonmaları, örnek çözeltinin akış hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, içerisinde 50 µg Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL' lik örnek çözeltiler daha önce belirlenen en uygun şartlarda (pH, eluent türü...) ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolondan peristatik pompa kullanılarak 1-10 mL/dk' lık akış hızı aralığında geçirildi. Çalışılan beş metal iyonunda, örnek çözeltisinin akış hızı 2-4 mL/dk aralığında olduğu zaman kolonda nicel olarak alıkonmaları sağlanmıştır. 4 mL/dk' dan daha yüksek akış hızlarında ise metaller adsorban üzerinde dengeli bir şekilde tutunamadıkları için geri alma yüzdelerinde düşme gözlenmektedir. Örnek çözeltisinin akış hızı, 2 mL/dk' dan düşük olduğunda ise süre uzayacağı için çalışma yapılamayacaktır. Bütün bunlar göz önüne alındığında bundan sonraki çalışmalarda en uygun akış hızı 4 mL/dk olarak belirlendi.



**Şekil 3.17.** Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi



**Şekil 3.18.** Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi

### 3.10.5. Analitlerin Geri Kazanılmasına Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi

İçerisinde 50 µg Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler daha önce belirlenen en uygun pH'larına ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan)

içeren kolonda 4 mL/dk akış hızıyla geçirildikten sonra, elüsyon çözeltileri peristatik pompa yardımıyla 1-3 mL/dk'lık hızlarla kolondan geçirilerek kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının geri kazanma verimine elüsyon çözeltisinin akış hızının etkisi araştırıldı. Kullandığımız elüsyon çözeltilerinin hacmi düşük olduğundan dolayı (Cu(II), Zn(II), Cd(II) için 5mL, Ni(II) ve Pb(II) için 10 mL) çok zaman almayacağı düşünülerek geri almanın daha kararlı bir şekilde gerçekleşmesi için elüsyon çözeltilerinin akış hızı 1 mL/dk olarak belirlendi.

### **3.10.6. Analitlerin Geri Kazanılmasında Adsorpsiyon Kapasitelerinin**

#### **Belirlenmesi**

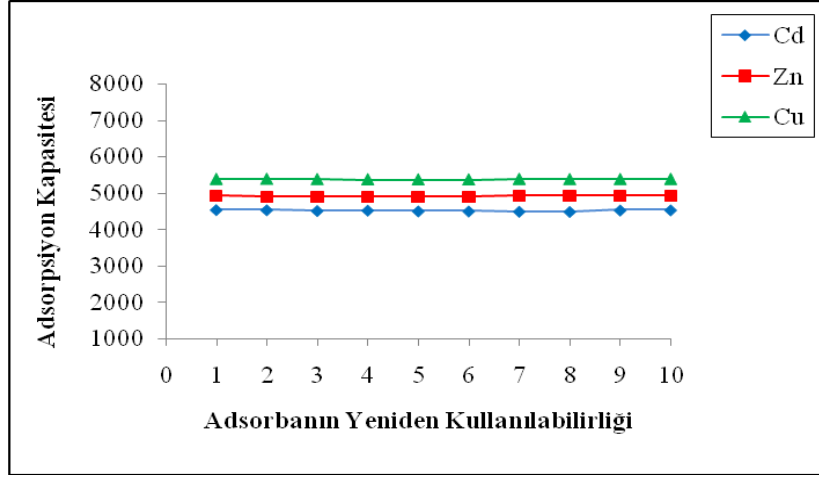
Ayrı ayrı 250, 500, 1000, 1500, 2000 µg Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler daha önce belirlenen optimum koşullar ayarlandıktan sonra 0.25 g adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda tutunan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> 1 mL/dk akış hızıyla kolondan geçirildi sonuçlar alevli AAS ile tayin edildi.<sup>81</sup>

**Çizelge 3.4.** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasite değerleri

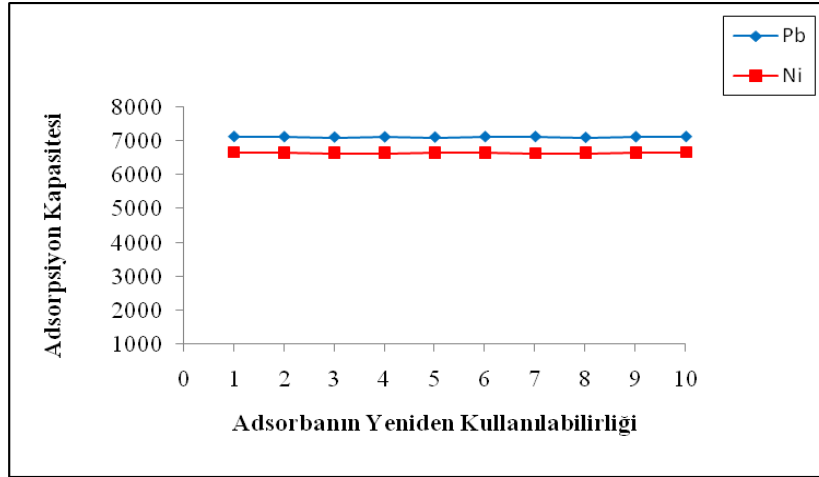
Metal İyonu	Kapasite	
	(µg/g) adsorban	(mmol/g)
Pb(II)	7136	$3,44 \times 10^{-2}$
Cd(II)	4536	$4,03 \times 10^{-2}$
Zn(II)	4922	$7,53 \times 10^{-2}$
Cu(II)	5380	$8,57 \times 10^{-2}$
Ni(II)	6656	$11,3 \times 10^{-2}$

### 3.10.7. Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan Ligandı'nın Adsorban Olarak Yeniden Kullanılabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanıldığında bile aynı kararlılıkta doğru sonuçlar vermesi sentezlediğimiz adsorban miktarı için önemli bir faktördür. Bu amaçla, içerisinde ayrı ayrı 50 µg Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler daha önce belirlenen en uygun pH'larına ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolondan 10'ar defa 4 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kolonun 10 defa kullanıldıktan sonra bile adsorpsiyon kapasitesinde % 2.0' den fazla bir değişimin olmadığı bulundu. Dolayısıyla her bir kolonun 10'ar defa kullanılabilmesine karar verildi. (şekil 3.19. ve 3.20.)



**Şekil 3.19.** Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılması çalışmalarında adsorbannın yeniden kullanılabilirliği

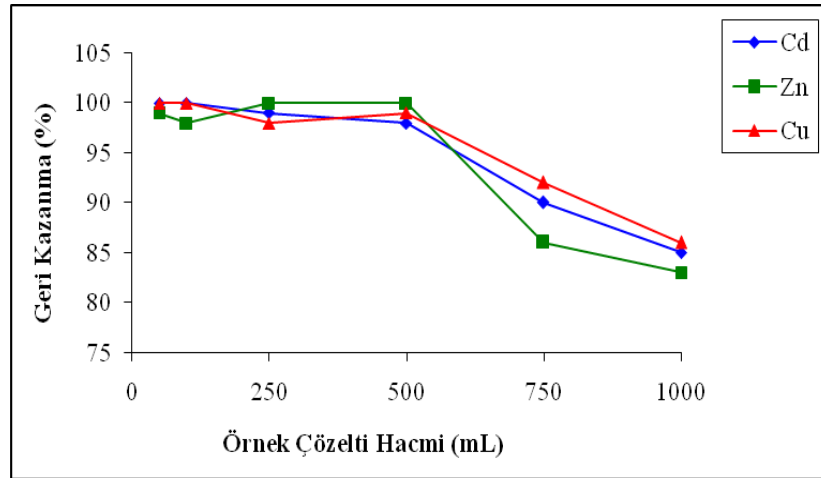


**Şekil 3.20.** Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılması çalışmalarında adsorbannın yeniden kullanılabilirliği

### 3.10.8. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözelti Hacminin Etkisi

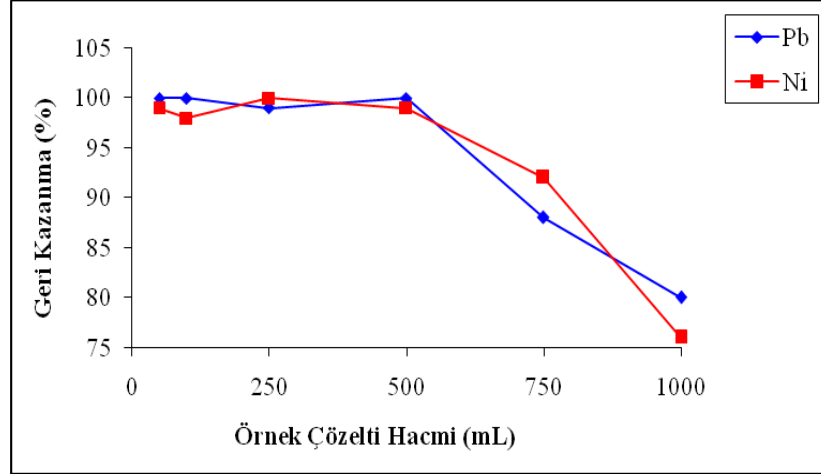
İçme suyu, Nehir suyu gibi gerçek örnekler eser düzeyde metal iyonları içerirler. Bundan dolayı, bu eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayin

edilebileceği örnek çözeltisinin hacminin bilinmesi önemlidir. Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmek için 50, 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL hacmindeki örnek çözeltilere sırasıyla 0.25, 0.125, 0.05, 0.025, 0.017, 0.0125 µg/mL içerecek şekilde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları eklenerek daha önce belirlenen optimum koşullarda kolondan 4 mL/dk akış hızıyla geçirildiler. Elde edilen sonuçlara göre, örnek çözelti hacmi 500 mL olana kadar metaller nicel olarak geri alınabilmiş (>97%), 500 mL' den daha yüksek hacimlerde geri alma yüzdelерinin düştüğü bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki, konsantrasyonu 0.025 µg/mL olan Pb(II) , Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları, AAS' de direk olarak tayin edilemezken geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemi ile tayin edilebilmektedirler.



**Şekil 3.21.** Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi





**Şekil 3.22.** Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi

### 3.10.9. Zenginleştirme Faktörü

500 ml, 25 µg/L konsantrasyonlarında Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının çözeltileri daha önce belirlenen en uygun pH'larına ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolonda belirlenen en uygun akış hızlarıyla geçirildi. Adsorban üzerinde tutunan metal kompleksleri, belirlenen elüsyon çözeltileri ile (Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub>) geri alındı. Geri alma çözeltilerindeki metaller alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.5.** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirme faktörleri

<b>Metal iyonları</b>	<b>Örnek Çözelti Hacmi (mL)</b>	<b>Konsantrasyon Limiti (µg/L)</b>	<b>Son Geri Alma Hacmi (mL)</b>	<b>Zenginleştirme Faktörü</b>	<b>Geri Kazanıma (%)</b>
<b>Pb(II)</b>	500	25	7	70	100
<b>Cd(II)</b>	500	25	5	100	100
<b>Zn(II)</b>	500	25	5	100	100
<b>Cu(II)</b>	500	25	5	100	100
<b>Ni(II)</b>	500	25	7	70	100

### **3.10.10. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonları için En Uygun Geri Kazanma Verimlerinin Sağlandığı Çalışma Koşulları**

Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel için en uygun koşullar model çözelti ortamında araştırılmış ve sonuçlar şekil ve çizelgelerde verilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirilmiş ve kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun çalışma koşulları çizelge 3.6.' da verilmiştir.

**Çizelge 3.6.** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için en uygun geri kazanma verimlerinin sağlandığı çalışma koşulları

<b>Element</b>	<b>Pb(II)</b>	<b>Cd(II)</b>	<b>Zn(II)</b>	<b>Cu(II)</b>	<b>Ni(II)</b>
<b>pH</b>	5	6	5	4	5
<b>Elüsyon çözeltisi</b>	1 M 10 mL HNO <sub>3</sub>	0,5 M 5 mL HCl	0,5 M 5 mL HCl	0,5 M 5 mL HCl	1 M 10 mL HCl
<b>Elüsyon çöz. akış hızı, mL/dk</b>	1	1	1	1	1
<b>Adsorban miktarı, mg</b>	250	250	250	250	250
<b>Örnek çözelti akış hızı, mL/dk</b>	4	4	4	4	4
<b>Örnek çözelti hacmi, mL</b>	500	500	500	500	500

### 3.10.11. Kurşun, Kadmiyum, Çinko, Bakır ve Nikel için Yöntemin Kesinliği

Geliştirilen yöntemin kesinliği, 50 µg Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL' lik model çözeltilerde araştırıldı. Çözeltiler daha önce belirlenen en uygun pH'larına ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolonda belirlenen en uygun akış hızlarıyla geçirildi. Adsorban üzerinde tutunan metal kompleksleri, belirlenen elüsyon çözeltileri ile (Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub>) geri alındı. Geri alma çözeltilerindeki metaller alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.7.' de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** En uygun şartlarda Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği<sup>a</sup>

Element	% R ± $\frac{t.s.}{\sqrt{N}}$	% Bağıl Standart Sapma
Pb(II)	99 ± 1,15	1,01
Cd(II)	100 ± 1,40	1,22
Zn(II)	98 ± 1,82	1,61
Cu(II)	100 ± 2,15	1,87
Ni(II)	100 ± 2,70	2,35

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde beş tayinin ortalaması, R: x ortalama

### 3.10.12. Analitlerin Geri Kazanılmasına Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda bizim incelediğimiz eser elementlerin dışında başka iyonlar da bulunabilir. Bu iyonlar incelenen eser element için önerilen zenginleştirme işleminde geri kazanma verimini değiştirebilir. Bu sebeple önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimlerde bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanmayacağı araştırıldı.

Doğal su örneklerinin temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali kationların (  $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  ) ve bazı anyonların (  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  ) incelenen eser elementlerin alıkonmalarına olan etkileri incelendi.

5  $\mu\text{g}$   $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd (II)}$ ,  $\text{Zn (II)}$ ,  $\text{Cu (II)}$  ve  $\text{Ni(II)}$  iyonlarını içeren çözeltilere ayrı ayrı  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}$ ;  $\text{K}^+$   $\text{KCl}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MgSO}_4$  tuzlarının farklı derişimleri eklenerek çözeltiler 50 mL' ye tamamlandı. pH'ları incelenen eser element için en uygun pH' ya getirildi ve çözeltiler kolondan geçirildi. Elüsyon çözeltilerinde incelenen eser element alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.8.** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasına yabancı iyonların etkisi

İyon	İlave Edilen mg/ L	Geri kazanma (%)				
		Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
Na <sup>+</sup>	1000	100.8	99.2	98.6	100.8	102.6
	10.000	99,6	100.2	97.2	99.6	101.2
	20.000	97.2	98.2	95.2	95.2	98.2
K <sup>+</sup>	500	100.3	100.9	99.5	99.3	101.5
	1000	101.8	99.2	101.00	101.5	100.0
	2000	99.2	102.1	100.4	100.6	95.2
Ca <sup>2+</sup>	500	100.8	102.3	101.6	100.8	99.8
	1000	99.7	100.8	100.4	98.5	95.6
	2000	95.3	96.0	99.4	96.9	96.6
Mg <sup>2+</sup>	250	98.5	100.9	97.2	100.5	99.4
	500	90.2	91.2	92.2	90.2	81.6
	1000	83.2	84.2	65.4	80.5	74.00
Cl <sup>-</sup>	1540	100.8	99.2	98.6	100.8	102.6
	15400	99,6	100.2	97.2	99.6	101.2
	30800	97.2	98.2	95.2	95.2	98.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	995	98.5	100.9	97.2	100.5	99.4
	1990	90.2	91.2	92.2	90.2	81.6
	3980	83.2	84.2	65.4	80.5	74.00

### 3.11. Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması

#### 3.11.1. Maden Çayı Analizi

Maden Çayıdan alınan örnek, bölüm 3.4.' de açıklandığı gibi temizlenen polietilen kaplara alındı. Laboratuara getirilen Maden Çayı örneği HDA LAB & MED markalı mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla maden çayı örneğinin 500 mL' sinin pH'ı Pb(II), Ni(II) , Zn(II) için 5.00' e Cu(II) için pH'ı 4.00'e Cd(II) için 6.00' ya ayarlandı. 0.25 g adsorban içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.9.** Elazığ Maden Çayı suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi (Çalışılan her bir metal tayini için 500 mL örnek hacimleri kullanılmıştır)

Bulunan değer <sup>a</sup>		
Element	µg/ L	% BSS <sup>b</sup>
Pb(II)	97,80 ± 1,31	1,16
Cd(II)	11,60 ± 1,11	8,40
Zn(II)	213,12 ± 2,09	0,85
Cu(II)	39,72 ± 2,70	5,80
Ni(II)	14,50 ± 1,10	6,62

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> BSS: Bağıl standart sapma

### 3.11.2. Dicle Nehir Suyu Analizi

Dicle üniversitesi köprüsünden alınan nehir suyu örneği, bölüm 3.4.' de açıklandığı gibi temizlenen polietilen kaplara alındı. Laboratuara getirilen Dicle nehir suyu örneği HDA LAB & MED markalı mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla Dicle nehri örneğinin 500 mL' sinin pH'ı Pb(II), Ni(II) , Zn(II) için 5.00' e Cu(II) için pH'ı 4.00'e Cd(II) için 6.00' ya ayarlandı. 0.25 g adsorban içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.10.** Dicle nehir suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi (Çalışılan her bir metal tayini için 500 mL örnek hacimleri kullanılmıştır)

<b>Bulunan değer <sup>a</sup></b>		
<b>Element</b>	<b>µg/ L</b>	<b>% BSS <sup>b</sup></b>
<b>Pb(II)</b>	176,26 ± 2,18	1,08
<b>Cd(II)</b>	68,40 ± 1,71	2,18
<b>Zn(II)</b>	26,64 ± 1,07	3,50
<b>Cu(II)</b>	56,44 ± 2,47	3,81
<b>Ni(II)</b>	13,78 ±1,06	6,68

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5 , <sup>b</sup> BSS: Bağlı standart sapma



### 3.11.3. Dicle Nehir Suyu Örneğine Analit Ekleme Yöntemi

Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için önerilen zenginleştirme yöntemlerinin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla analit ekleme yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla Dicle nehrinden alınan örneklere bilinen miktarlarda analit ilavesi yapılarak, geliştirilen katı faz özütleme yöntemi optimum şartlarda Dicle nehir suyu örneklerinin analizine uygulanmıştır. 500 mL Dicle nehir suyu örneklerine konsantrasyonları 100 µg /L Pb(II), 100 µg /L Cd(II), 50 µg/L Zn(II), 50 µg/L Cu(II) ve 25 µg /L Ni(II) olacak şekilde metal çözeltileri ayrı ayrı hazırlanıp eklendi. Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için pH=5.00, Cu(II) iyonu için pH= 4.00, Cd(II) iyonu için pH= 6.00 olacak şekilde ayarlandıktan sonra hazırlanan örnekler, her bir metal için 0.25 g adsorban (Amberlit-XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan) içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.11.** Dicle Nehir suyu örneğine belirli konsantrasyonlarda analit ekledikten sonra elde edilen değerler (Çalışılan her bir metal tayini için 500 mL örnek hacimleri kullanılmıştır)

<b>Element</b>	<b>Eklenen µg/L</b>	<b>Bulunan değer<sup>a</sup> µg/L</b>	<b>% Bağıl Hata</b>	<b>% BSS<sup>b</sup></b>
	0	176,26 ± 2,18	-	1,08
<b>Pb (II)</b>	100	282,80 ± 2,00	+2,40	0,61
	0	68,40 ± 1,71	-	2,18
<b>Cd (II)</b>	100	160,76 ± 1,26	-4,54	0,70
	0	26,64 ± 1,07	-	3,50
<b>Zn (II)</b>	50	72,60 ± 1,00	- 1,40	1,20
	0	56,44 ± 2,47	-	3,81
<b>Cu (II)</b>	50	111,24 ± 0,90	+ 4,51	0,70
	0	13,78 ± 1,06	-	6,68
<b>Ni (II)</b>	25	37,03 ± 0,22	-4,51	0,51

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> BSS: Bağıl standart sapma

### 3.11.4. Marul Analizleri

Diyarbakır ilinde yetişen marul örneği, musluk suyu ile iyice yıkandıktan sonra deiyonize su ile yıkandı ve etüvde 110 °C’ de kurumaya bırakıldı. Kurutulan marul örneği 200 mesh boyutuna getirildi.<sup>106</sup> Tartılan 0.25 g örnek üzerine 4 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.<sup>79</sup> Hazırlanan çözeltilerin pH’ları çalışılan metal iyonları için belirlenen en uygun değerlerine ayarlanıp hacimleri 50 mL’ ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, her bir metal için 0.25 g adsorban içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.12.** Diyarbakır ilinde yetişen marul örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi

Bulunan değer <sup>a</sup>		
Element	µg/g	%BSS <sup>c</sup>
Pb(II)	5,56 ± 0,50	7,60
Cd(II)	3,73 ±0,40	8,85
Zn(II)	2,16 ± 0,24	9,72
Cu(II)	T.E. <sup>b</sup>	-
Ni(II)	T.E. <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> T.E. : Tayin edilemedi, <sup>c</sup> BSS: Bağıl standart sapma

### 3.11.5. Maydanoz Analizleri

Diyarbakır da yerel bir marketten alınan maydanoz örneği, musluk suyu ile iyice yıkandıktan sonra deiyonize su ile yıkandı ve etüvde 110 °C’ de kurumaya bırakıldı. Kurutulan marul örneği 200 mesh boyutuna getirildi.<sup>106</sup> Tartılan 0.25 g örnek üzerine 4 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.<sup>79</sup> Hazırlanan çözeltilerin pH’ları çalışılan metal iyonları için belirlenen en uygun değerlerine ayarlanıp hacimleri 50 mL’ ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, 0.25 g adsorban içeren kolonlardan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.13.** Diyarbakır ilinde yetişen maydanoz örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi

Bulunan değer <sup>a</sup>		
Element	µg/g	% BSS <sup>c</sup>
Pb(II)	4,12 ± 0,17	3,64
Cd(II)	T.E. <sup>b</sup>	-
Zn(II)	T.E. <sup>b</sup>	-
Cu(II)	3,77 ± 0,17	3,71
Ni(II)	T.E. <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> T.E. : Tayin edilemedi, <sup>c</sup> BSS: Bağıl standart sapma

### 3.11.6. Otomobil Egzos Partikülleri

Trafiğin yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülleri örneğinin 0.25 g'ı üzerine HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için pH=5.00, Cu(II) iyonu için pH= 4.00, Cd(II) iyonu için pH= 6.00 olacak şekilde ayarlanıp hacmi 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, her bir metal için 0.25 g adsorban içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 0,5 M 5 mL HCl, Ni(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HCl ve Pb(II) iyonunu geri almak için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.14.** Trafiğin yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülleri örneğinde Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi

Bulunan değer <sup>a</sup>		
Element	µg/g	% BSS <sup>c</sup>
Pb(II)	8,38 ± 0,32	3,34
Cd(II)	6,72 ± 0,33	4,31
Zn(II)	3,76 ± 0,17	3,72
Cu(II)	T.E. <sup>b</sup>	-
Ni(II)	T.E. <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> T.E. : Tayin edilemedi, <sup>c</sup> BSS: Bağlı standart sapma

### 3.11.7. Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Tayini

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 1 g **NCS-DC 73350** SRM üzerine 6 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.<sup>79</sup> Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için pH=5.00, Cu(II) iyonu için pH= 4.00, Cd(II) iyonu için pH= 6.00 olacak şekilde ayarlanıp hacimleri 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, her bir metal için 0.25 g adsorban içeren kolondan 4 mL/dk akış hızı ile geçirildi. Kolonda alıkonan metal iyonları belirlenen elüsyon çözeltileri ile geri alınarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 3.15.** Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini

İyon	Verilen değer <sup>a</sup> µg/g	Bulunan değer <sup>b</sup> µg/g	% Bağıl hata	% BSS <sup>c</sup>
Pb(II)	1,50	1,53 ± 0,02	+2,00	1,05
Cd(II)	0,32	0,31 ± 0,02	-3,12	5,20
Zn(II)	37,00	36,16 ± 1,30	-2,30	3,10
Cu(II)	9,30	9,35 ± 0,40	+0,54	3,90
Ni(II)	1,90	1,95 ± 0,04	+2,63	1,70

<sup>a</sup> Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de verilen Pb, Cd, Zn, Cu ve Ni iyonlarının değerleri, <sup>b</sup> % 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>c</sup> BSS: Bağıl Standart sapma

### 3.12. Analiz Elementleri için Gözlenebilme sınırı (LOD)

Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel içermeyen 50 mL' lik şahit çözeltiler, daha önce belirlenen en uygun pH'lara ayarlandıktan sonra yine belirlenen en uygun hızlarla 0,25 g adsorban içeren kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metaller 50 mL'lik belirlenen elüsyon çözeltileri ile geri alındı. Geri alınan çözeltilerde bulunan metallerin tayinleri alevli AAS ile yapıldı.

Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel için gözlenebilme sınırı, % 99,7'lik güvenle, bu çözeltilerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak hesaplanmıştır. Bu metaller için bulunan gözlenebilme sınırları hesaplanırken bulunan değerler her element için elde edilen zenginleştirme katsayılarına bölünmüştür. Çizelge 3.15' de verilen gözlenebilme sınırları bahsedilen şekilde hesaplandıktan sonra verilen değerlerdir.

**Çizelge 3.16.** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının için gözlenebilme sınırı <sup>a</sup> değerleri

Element	Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/ L
Pb(II)	1,47
Cd(II)	1,19
Zn(II)	0,11
Cu(II)	0,33
Ni(II)	1,16

<sup>a</sup>N=20

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem (FAAS), çeşitli örneklerdeki eser element tayinlerinde kullanılan pratik, ucuz ve kesinliği iyi olan bir yöntemdir. Ancak FAAS ile kompleks bir numunedeki bir elementin doğrudan belirlenmesi çoğu kez zordur, çünkü verilen bir analitik metodun duyarlılığı ve /veya seçiciliği yetersizdir. Örneklerdeki eser element derişimlerinin yöntemin tayin sınırının altında ve/veya girişim olması nedenlerinden dolayı güçtür. Zenginleştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorunlar ortadan kaldırılabilir. Zenginleştirme işlemi ile tayin edilecek eser element, büyük hacimli bir örnekten, bağıl olarak oldukça küçük hacimli bir tayin çözeltisi içine alınır. Bu sırada girişim oluşturabilecek bileşenler ortamdaki uzaklaştırılarak ayırma işlemi de gerçekleştirilir. Bu yüzden birçok durumda analiti matriksten ayırarak seçiciliği arttırmak ve analiti zenginleştirerek tayin sınırını geliştirmek gereklidir.

Zenginleştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorunlar ortadan kaldırılabilir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerden bazıları şunlardır;

- Sıvı sıvı özütleme
- İyon değiştirme
- Birlikte çöktürme
- Uçuculaştırma
- Elektrobiriktirme
- Katı faz özütleme (ekstraksiyon)



Katı faz özütleme yöntemi birçok avantajlar sunmaktadır. Bunlar;

- Eser element derişimini arttırarak yöntemin tayin kapasitesini arttırması,
- Reaktiflerin az tüketilmesinden dolayı düşük maliyetli ve daha önemlisi çevreye dost olması,
- Ekstraktör sisteminin hazırlanmasının basit ve hızlı olması,
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimlerini azaltması,
- Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olamayışından gelebilecek hataları önlemesidir.

Bu çalışmada kolon tekniğine dayalı katı faz özütleme tekniği kullanılarak, kurşun, kadmiyum, nikel, çinko ve bakır elementleri için en uygun zenginleştirme yöntemleri geliştirildi. Çalışmada katı faz olarak modifiye edilmiş Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan sentezlendi ve adsorban olarak eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanıldı.

Sentezlenen Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ve bu liganda ait komplekslerin IR spektrum değerlendirilmesi aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Amberlit XAD-16 kopolimerinde (2) bulunmayan 1356'da oluşan N-O piki ve 1279'da oluşan C-N piki Amberlit XAD-16 koplimerinin nitrolandığını (3) göstermektedir. (Şekil 3.3. ve 3.4.)

Nitro grubuna ait 1356' daki N-O pikinin amine indirgendikten sonra kaybolması ve 1370' te aromatik C-N pikinin oluşması, reçinenin nitro grubunun amine (4) indirgendiğinin sinyalidir. (Şekil 3.5.)

1291,1247 ve 1170' de oluşan C-O-C pikleri ve azometin ( $>C=N$ ) grubuna karşılık gelen 1631'deki pikin gözlenmesi Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandının (5) oluştuğunu göstermektedir. (şekil 3.6.)

FT-IR spektrumlarımızda 3056-2929, 2857, 1529-1452  $cm^{-1}$ ' de ortaya çıkan pikler sırasıyla  $(C-H)_{arom.}$ ,  $(C-H)_{alif.}$ , ve C=C gerilme titreşimlerine aittir. Bu bağlar kompleks oluşumunda, birinci derecede etkilemedikleri için, ligand ve kompleks bandları yaklaşık aynı bölgede çıkmakta veya merkez atomuna bağlı olarak çok az kayma görülmektedir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez.<sup>107,108</sup>

Azometin ( $>C=N$ ) grubuna karşılık gelen 1631'deki pikin, bu ligandın kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel metalleri ile oluşturdukları komplekslerde 5-10  $cm^{-1}$  kadar düşük alana kayması komplekslerin azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir.<sup>107,109</sup>

Eter (C-O-C) grubuna karşılık gelen 1291,1247,1170' de görülen piklerin ligandın Cd ve Cu ile oluşturdukları komplekslerde 1292,1170,1047' kayması, Pb, Zn ve Ni metalleri ile oluşturdukları komplekslerde ise piklerin şiddetlerinde meydana

gelen değişimler komplekslerin oksijen atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir.

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı metal- azot (Pb-N, Cd-N, Zn-N, Cu-N, Ni-N) bağları için titreşim bandları 520-514, Metal – oksijen (Pb-O, Cd-O, Zn-O, Cu-O, Ni-O) bağları için titreşim bandları 463-432  $\text{cm}^{-1}$ ’ de gözlenmiştir. Bu piklerin ligandın IR spektrumunda görülmeyip kompleksler de ortaya çıkması metal atomlarının azot ve oksijen atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.<sup>107,108,110-112</sup>

Her bir element için geliştirdiğimiz zenginleştirme metotları, Dicle nehir suyu, Maden çayı suyu, Diyarbakır ilinde yetişen marul ve maydanoz örneklerine ve Diyarbakır’da trafiğin yoğun olduğu bir bölgeden alınan otomobil egzoz partikülü örnekleri gibi gerçek numunelere uygulandı. Önerilen metodun doğruluğu, standart referans madde (NCS-DC 73350) analiz edilerek kontrol edildi ve çizelge 3.15.’ e göre geliştirilen metot ile kurşun, kadmiyum, nikel, çinko ve bakır elementlerinin konsantrasyonları standart referans maddede bulunan sertifikalı değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu sonucuna varıldı. Güven aralıkları % 95-98 seviyesinde bulundu. Bu sonuçlar geliştirilen zenginleştirme metodunun analiz edilen örneklerde bulunan eser seviyede kurşun, kadmiyum, nikel, çinko ve bakır elementlerinin yabancı maddelerden bağımsız olarak belirlenmesinde uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Metal iyonlarının kolonda tutunmaları, pH, örnek çözeltisinin hacmi ve akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü, derişimi ve akış hızı, adsorban miktarı gibi parametrelere bağlıdır. Çalışmamızda, kurşun, çinko, bakır, kadmiyum ve nikel metalleri için bu parametrelerin her biri incelendi. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

Metal iyonlarının mini kolonda tutunmaları, metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki iyonik etkileşmeye bağlıdır. Bundan dolayı bu tür çalışmalarda adsorban üzerinde metal iyonlarının tutunmaları ortamda bulunan hidronyum (veya hidroksit) iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu için pH etkisinin incelenmesi önemli bir parametredir.

Şekil 3.13. ve 3.14. İncelendiğinde en iyi tutunmanın gerçekleştiği pH aralıkları, Pb(II) için pH= 5-8, Cd(II) için pH= 6-8, Ni(II) için pH= 5-6, Cu(II) için pH= 4-5 ve Zn(II) için pH= 5-6 olduğu ve çalışılan metallerin bu pH aralıklarında nicel olarak zenginleştirilebilecekleri görülmektedir.

Sonuç olarak düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif yüklendiğinden dolayı çalışılan metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim azalır. Bunun tam tersi olarak pH değeri arttıkça adsorbanın yüzeyi negatif yüklenir ve çalışılan metal iyonları ve adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim metallerin adsorban yüzeyinde tutunmaları maksimum oluncaya kadar artar. Bu maksimum değerler Pb(II) için pH= 8, Cd(II) için pH= 8, Ni(II) için pH= 6, Cu(II) için pH=5 ve Zn(II) için pH= 6 olarak bulunmuştur. Çalışılan bu metaller için

tutunmanın maksimum olduğu pH değerlerinden sonra pH değeri artmasına rağmen metallerin adsorban yüzeyinde tutunmaları azalmaktadır. Bunun sebebi olarak ta metallerin hidroksilat kompleksleri ile adsorbanın aktif yüzeyi arasındaki yarışmaya dayandığı sonucuna varmaktayız.<sup>81</sup> Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asidik olması ve bazik bölgelerde çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı, bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarımızda çalışma pH'ı olarak nicel geri kazanmanın olduğu en düşük pH'ları seçtik. Buna göre; Pb(II), Zn(II), Ni(II) iyonları için pH= 5, Cd(II) iyonu için pH=6 ve Cu(II) iyonu için pH= 4 olarak belirledik ve sonraki deneylerde bu pH değerlerini kullandık.

Zenginleştirme tekniğinde diğer önemli faktör adsorban üzerinde maksimum düzeyde tutunan metal iyonlarının maksimum düzeyde geri alınmalarını sağlamak için, en iyi geri alma çözücü türü ve derişimini belirlemektir. Bu amaçla literatürlerde sık kullanılan HCl ve HNO<sub>3</sub> ile çalışıldı.<sup>59,62,63,77,81</sup> Bir eluent olarak kullanılan asitin konsantrasyonu ve hacmi, adsorbanın bozunmasını önlemek için mümkün olan en düşük seviyede olmalıdır. Elüsyon çözeltisinin küçük hacimli olması zenginleştirme katsayısını arttırdığından, en iyi optimize koşulları belirlemek gerekir.

Değişik konsantrasyon ve hacimlerde (0.25, 0.5 ve 1.0 M) HCl ve HNO<sub>3</sub> ile çalışıldı. Çizelge 3.2. ve 3.3. İncelendiğinde, en iyi geri kazanımın Cu(II), Zn(II), Cd(II) iyonları için 0.5 M 5 mL HCl çözeltisi, Ni(II) iyonu için 1 M 10 mL HCl çözeltisi ve Pb(II) iyonu için 1M 10 mL HNO<sub>3</sub> çözeltisi olduğu görülmektedir.

Analitlerin kolonda alıkonmalarına adsorban miktarının etkisi incelendi. 100-500 mg arasında adsorban kullanıldı. Şekil 3.15. ve 3.16. incelendiğinde 250 mg' dan 500 mg'a kadar adsorban miktarı kullanıldığında %100'e yakın bir geri alma gözlenmektedir. Bu nedenle, çalışılan metaller için nicel geri kazanmanın olduğu ve yeterli akış hızının sağlanabildiği 250 mg' lık adsorban miktarı en uygun değer olarak belirlendi.

Metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunma yüzdelerinin örnek çözeltinin akış hızına bağlı olarak değişebileceği göz önüne alınarak örnek çözeltinin akış hızının metallerin adsorban üzerinde tutunma yüzdelerine (alıkonmalarına) etkisi incelendi.

Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel çözeltileri 1-10 mL/dk' lık akış hızlarıyla kolondan geçirildi. Şekil 3.17. ve 3.18. incelendiğinde, çalışılan bu beş metal çözeltilerinin akış hızı 1-4 mL/dk aralığında olduğu zaman kolonda nicel olarak alıkonmaları sağlandığı görülmektedir. 4 mL/dk' dan daha yüksek akış hızlarında ise metaller adsorban üzerinde dengeli bir şekilde tutunamadıkları için geri alma yüzdelerinde düşme gözlenmektedir.<sup>81</sup> Akış hızı 1 mL/dk' dan düşük olduğu zaman analiz süresi çok zaman alacağı için çalışma yapılması uygun değildir.<sup>77,81</sup> Bütün bunlar göz önüne alındığında zenginleştirme çalışmalarımızda kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel metallerinin çözeltileri için akış hızı 4 mL/dk olarak belirlendi.

Elüsyon çözeltisinin akış hızı da adsorban üzerinde tutunan metallerin geri alma yüzdelerini etkileyen bir parametredir. Elüsyon çözeltileri 1-3 mL/dk' lık hızlarla

kolondan geçirilerek kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel iyonlarının geri kazanma verimine elüsyon çözeltilerinin akış hızının etkisi incelendi. İncelenen makaleler doğrultusunda<sup>59,62,63</sup> elüsyon çözeltilerinin hacimleri düşük olduğu için (Cu(II), Zn(II), Cd(II) için 5 mL, Ni(II) ve Pb(II) için 10 mL) analiz süresini çok fazla etkilemeyeceğinden optimize koşulu elde etmek için elüsyon çözeltilerinin akış hızı 1 mL/dk olarak belirlendi.

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanıldığında bile aynı kararlılıkta doğru sonuçlar vermesi sentezlediğimiz adsorban miktarı için önemli bir faktördür. Bu amaçla yapılan çalışmaların sonuçları şekil 3.19. ve 3.20. incelendiğinde adsorbanımızın 10 defa kullanıldıktan sonra adsorpsiyon kapasitesinde % 2.0' den fazla bir değişimin olmadığı bulunmuş ve adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının adsorplama kapasiteleri çalışılmış, Pb(II) iyonu için 7136, Cd(II) iyonu için 4536, Zn(II) iyonu için 4922, Cu(II) iyonu için 5380 ve Ni(II) iyonu için 6656 µg/g adsorban olarak bulunmuştur.

İçme suyu, nehir suyu, biyolojik örnekler gibi gerçek örnekler eser düzeyde metal iyonları içerirler. Bundan dolayı, bu eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayin edilebileceği örnek çözeltisinin hacminin bilinmesi önemlidir.<sup>81</sup> Bu sebeple çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini araştırmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Örnek çözelti içerisinde eser düzeyde bulunan

elementin zenginleştirilip tayininin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki örnek çözeltinin kolondan geçirilmesi gerekir. Bu amaçla kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel metallere çözeltilerindeki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmini arttırdık ve böylece farklı derişimler de çözelti hazırladık. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işleminin sonunda şekil 3.21. ve 3.22. incelendiğinde kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel çözeltilerinin hacimleri 500 mL olana kadar nicel olarak geri alınabilmiş 500 mL' den daha yüksek hacimlerde ise geri alma yüzdelerinin düştüğü gözlenmiştir.

Bu çalışmada hazırladığımız kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel çözeltilerinde element miktarı sabit tutulup çözelti hacmi arttırıldığı için bu metallere derişimleri de aynı oranda azalmaktadır. Kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel iyonlarının 500 mL' lik hacimde konsantrasyonları 0.0025 µg/mL' dir. Yani AAS' de tayin sınırı altında oldukları için direk olarak tayin edilemezler. Ancak geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemi ile Cd(II), Zn(II), Cu(II) için 100 kat zenginleşip konsantrasyonları 0,25 µg/mL, Pb(II) ve Ni(II) için 70 kat zenginleşir ki konsantrasyonları 0,175 µg/mL bu da AAS ile direk olarak tayin edilebilir.

Geliştirdiğimiz zenginleştirme yönteminde, pH, örnek çözelti akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve derişimi, adsorban miktarı, örnek çözelti hacmi gibi daha önceden belirlenen en uygun şartlar kullanılarak geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği yani deneylerin kesinliği araştırılmıştır. Her element için 5 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanma verimi % 95 güven seviyesinde kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları için sırasıyla % 99 ± 1.5, % 100 ± 1.40, % 98 ± 1.82, % 100 ±



2.15 ve % 100 ± 2.70 olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışılan elementler için aynı koşullarda (% 95 güven seviyesinde, 5 tekrar deney) bağıl standart sapma değerleri hesaplanmış, bu değerler Pb(II) için % 1.01, Cd(II) için % 1.22, Zn(II) için 1.61, Cu(II) için % 1.87 ve Ni(II) için % 2.35 olarak bulunmuştur. (çizelge 3.7.) Bu sonuçlar göz önüne alındığında çalışılan metaller için elde edilen tekrarlanabilirliğin oldukça iyi olduğu ve bağıl standart sapmaların % 3' ün altında olduğu görülmektedir.

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak çalışılan elementlerin gözlenebilme sınırları da tayin edilmiştir. Şahit çözeltiler ile elde edilen gözlenebilme sınırları değerleri (LOD) çizelge 3.16.' da verilmiştir.

Buraya kadar anlatılan çalışmaların hepsi model çözeltiler ile yapılan çalışmalardır. Yani belirli konsantrasyonlar da hazırlanan tayin elementi çözeltisi ile zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve yöntem geliştirilmiştir. Ancak gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda bizim incelediğimiz eser elementlerin dışında başka iyonlar da bulunabilir ve bu iyonlar AAS' de girişim yaparak eser element tayinlerinde yöntemin doğruluğuna etki ederek önerilen zenginleştirme işleminde geri kazanma verimini değiştirebilir. Bu sebeple önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimler de bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanmayacağı araştırıldı. Doğal su örneklerinin temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali kationların ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$ ) ve bazı anyonların ( $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$ ) incelenen eser elementlerin alıkonmalarına olan etkileri incelendi.

Çizelge 3.8.' de, çalıştığımız metaller ve ortam iyonlarını içeren bir model çözeltide geri kazanılan kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının kazanımları üzerine matriks iyonlarının etkisi görülüyor. Sonuçlar gösteriyor ki,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  iyonlarının değişik konsantrasyonları yanında kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları nicel olarak geri kazanılabilmektedir. Ancak analit ve yabancı iyonların arasındaki yarıştan dolayı çözeltide bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları sırasıyla 500-1000 ve 1990-3980 mg/L konsantrasyonlarında çalışılan kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının adsorban üzerinde tutunmasına interfer etkide bulunmuşlar ve metallerin nicel olarak geri kazanılmasını engellemişlerdir.

Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel için model çözelti ortamında geliştirilen zenginleştirme yöntemi gerçek örnek olarak, Dicle nehir suyu, Elazığ Maden Çayı suyu, Diyarbakır ilinde trafiğin yoğun olduğu yerde alınan otomobil egzoz partikülü, Diyarbakır ilinde yetişen marul ve maydanoz örneklerine uygulandı. Ayrıca kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel metalleri için geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemlerinin doğruluğunu kontrol etmek için, Dicle nehir suyu örneğine analit ekleme yöntemi uygulandı. Son olarak ta geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemlerinin hem doğruluğunu hem de uygulanabilirliğini göstermek amacıyla yöntem standart referans maddeye (NCS-DC 73350) uygulandı.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ilk olarak Elazığ Maden Çayı suyu örneğine uygulandı. Çizelge 3.9. incelendiğinde örneğimizde tayin sonucu elde edilen değerler, Pb(II) için  $97.80 \pm 1.30 \mu\text{g/L}$ , Cd (II) için  $11.60 \pm 1.31 \mu\text{g/L}$ , Zn(II) için

213.12 ± 2.09 µg/L, Cu(II) için 39.72 ± 2.70 µg/L ve Ni(II) için 14.50 ± 1.30 µg/L olarak bulunmuştur. Tüm elementler için hesaplanan bağıl standart sapma değeri % 9' dan küçüktür.

İkinci olarak, geliştirilen zenginleştirme yöntemimiz Diyarbakır ilinde bulunan Dicle nehir suyu örneğine uygulanmıştır. Çizelge 3.10. incelendiğinde Dicle nehir suyu örneğinde elde edilen değerler, Pb(II) için 176.26 ± 2.18 µg/L, Cd (II) için 68.40 ± 1.71 µg/L, Zn(II) için 26.64 ± 1.07 µg/L, Cu(II) için 56.44 ± 2.47 µg/L ve Ni(II) için 13.78 ± 1.06 µg/L olarak bulunmuştur. Tüm elementler için hesaplanan bağıl standart sapma değeri % 7' den küçüktür.

Yöntemimizin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini kontrol etmek amacıyla Dicle nehir suyu örneğine analit ekleme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde 500 mL' lik Dicle nehir suyu örneğine konsantrasyonları 100 µg/L Pb(II) ve Cd(II), 50 µg/L Zn (II) ve Cu (II), 25 µg/L Ni (II) olacak şekilde hazırlanmış çözeltileri ilave edilerek bu metallerin geri kazanma verimleri incelendi. Çizelge 3.11. incelendiğinde tayin sonuçları, Pb(II) için 282.80 ± 2.00 µg/L, Cd (II) için 160.76 ± 1.26 µg/L, Zn(II) için 72.60 ± 1.00 µg/L, Cu(II) için 11.24 ± 0.90µg/L ve Ni(II) için 37.05 ± 0.22 µg/L olarak bulunmuştur. Çalışılan 5 metal % 5' ten daha küçük hatalar ile tayin edilmiştir. Dolayısıyla kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel metalleri için model çözelti ortamında geliştirdiğimiz zenginleştirme yönteminin gerçek örnek çözeltilerine uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Diyarbakır ilinde yetişen marul ve maydanoz örneklerinde, kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel tayini yapılmıştır. Özellikle salata malzemesi olarak bol miktarda tükettiğimiz marul ve maydanoz örnekleri çözeltilerine zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır.

Diyarbakır ilinde yetişen marul örneği kurutulup öğütüldükten sonra  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  çözücü sistemi ile mikrodalga fırında çözünürleştirilip çözelti haline getirilmiştir. Çözelti haline gelen marul örneğine zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Marul örneğinin gramında  $5.56 \pm 0.50 \mu\text{g Pb(II)}$ ,  $3.73 \pm 0.40 \mu\text{g Cu(II)}$  ve  $2.16 \pm 0.24 \mu\text{g Zn(II)}$  tayin edilirken,  $\text{Cu(II)}$ , ve  $\text{Ni(II)}$  iyonları tayin edilememiştir. (Çizelge 3.12.)

Diyarbakır'da yerel bir marketten alınan maydanoz örneği kurutulup öğütüldükten sonra  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  çözücü sistemi ile mikrodalga fırında çözünürleştirilip çözelti haline getirildikten sonra zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Maydanoz örneğinin gramında  $4.12 \pm 0.17 \mu\text{g Pb(II)}$ ,  $3.77 \pm 0.17 \mu\text{g Cu(II)}$  tayin edilirken,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  ve  $\text{Cu(II)}$  iyonları tayin edilememiştir. (Çizelge 3.13.)

Zenginleştirme yöntemlerimiz Diyarbakır ilinde trafiğin yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülü örneğine uygulanmıştır. Alınan toz örneği  $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  ile mikrodalga fırında çözünürleştikten sonra elde edilen çözeltilisine zenginleştirme yöntemi uygulanmış ve toz numunenin gramında  $8.38 \pm 0.32 \mu\text{g}$

Pb(II),  $6.72 \pm 0.30 \mu\text{g}$  Cd (II) ve  $3.76 \pm 0.17 \mu\text{g}$  Zn(II) tayin edilirken, Cu(II) ve Ni (II) iyonları tayin edilememiştir. (Çizelge 3.14.)

Son olarak geliştirilen zenginleştirme yöntemlerimizin doğruluğu standart referans madde (NCS-DC 73350) ile kontrol edilmiştir. Standart referans maddemiz HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözücü sistemi ile mikrodalga fırında çözünürleştirdikten sonra çözeltilisine zenginleştirme yöntemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre Pb(II) % 2.0, Cd(II) % 3.12, Zn(II) % 2.30, Cu(II) % 0.54 ve Ni(II) % 2.63' lük bağıl hatalar ile tayin edilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşıldığı gibi kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları için önerdiğimiz zenginleştirme yönteminin doğruluğu ve kesinliği oldukça iyidir. (Çizelge 3.15.)

## 5. SONUÇLAR

- Modifiye Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandı ile Pb(II), Zn(II), Ni(II) iyonları pH= 5, Cd (II) iyonu pH=6 ve Cu(II) iyonu pH=4' te yani asidik ortamda (Cd(II) için hafif asidik) zenginleştirilebilmekte ve alevli AAS ile tayin edilebilmektedir.
- Deneysel olarak belirlenen en uygun şartlarda çalışılan metallerin her biri için nicel olarak geri kazanma gerçekleşmiştir. Kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla % 99 ± 1.5, % 100 ± 1.40, % 98 ± 1.82, % 100 ± 2.15 ve % 100 ± 2.70 olarak bulunmuştur.
- Geliştirilen yöntemin kesinliği oldukça iyidir. % 95 güven seviyesinde, 5 tekrar deney sonucunda bağıl standart sapma değerleri hesaplanmış, bu değerler Pb(II) için % 1.01, Cd(II) için % 1.22, Zn(II) için 1.61, Cu(II) için % 1.87 ve Ni(II) için % 2.35 olarak bulunmuştur.
- Modifiye Amberlit XAD-16-1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ligandı'nın adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için 7136, Cd(II) iyonu için 4536, Zn(II) iyonu için 4922, Cu(II) iyonu için 5380 ve Ni(II) iyonu için 6656 µg/g adsorban olarak bulunmuştur.
- Geliştirilen yöntem ile kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları sırasıyla 70, 100, 100, 100 ve 70 kat zenginleştirilebilmektedir.

- Adsorban geri alma çözücüsü ile temizlendikten sonra tekrar tekrar kullanılabilir. 0.25 g adsorban en az 10 analiz için hemen hemen aynı verimde zenginleştirme yapabilmektedir.
- Geliştirilen yöntem, Dicle nehir suyu, Elazığ maden çayı suyu, Diyarbakır ilinde trafiğin yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülü örneği ve Diyarbakır ilinde yetişen marul ve maydanoz örneklerine uygulanmış ve çalışılan elementler için iyi bir doğrulukla sonuçlar elde edilmiştir.
- Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliği oldukça hızlı, kolay ve ucuzdur.
- Çalışılan metaller için yöntemin doğruluğu standart referans madde (NCS-DC 73350) kullanılarak kontrol edilmiş. Pb(II) % 2.0, Cd(II) % 3.12, Zn(II) % 2.30, Cu(II) % 0.54 ve Ni(II) % 2.63' lük bağıl hatalar ile tayin edilmiştir.
- Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilir sınırları Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla 1.47, 1.19, 0.11, 0.33, 1.16 µg/L olarak bulunmuştur.  
(3s, N=20)

## 6. KAYNAKLAR

1. Tunçeli, A. *Altın, Gümüş ve Paladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 152s, **1998**.
2. Kendüzler, E. *Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 141s, **2003**.
3. Oliveira, C. C.; Sartini, R .P.; Zagatto, E. A. G. *Microwave-assisted Sample Preparation in Sequential Injection: Spectrophotometric Determination of Magnesium, Calcium and Iron in Food*, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 413, 41-48.
4. Chen, J.; Teo, K. C. *Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction*, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 450, 215-222.
5. Petit de Pena, Y.; Vielma, O.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C.; Carrero, P. *On-Line Determination of Antimony(III) and Antimony(V) in Liver Tissue and Whole Blood by Flow Injection- Hydrid Generation-Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2001**, 55, 743-754.
6. Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodriguez, D. *Tin Determination in Marine Sediment, Soil, Coal Fgly Ash and Coal Slurried Samples by Hydride Generation-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 461, 261-271.



7. Nunes, G. S.; Barcelo, D. C.; Grabbaric, B. S.; Diaz-Cruz, J. M.; Ribeiro, M. L. *Evaluation of a Highly Sensitive Amperometric Biosensor with Low Cholinesterase Charge Immobilized on a Chemically Modified Carbon Paste Electrode for Trace Determination of Carbamates in Fruit, Vegetable and Water Samples, Anal. Chim. Acta, 1999, 399, 37-49.*
8. Saraçoğlu, S. *Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 142s, **2001**.
9. İlhan, S.; Temel, H.; Kılıç, A. *Synthesis and Spectral Studies of Macrocyclic Cu(II) Complexes by Reaction of Various Diamines, Copper(II) Perchlorate and 1,4-Bis(2-Carboxyaldehyde Phenoxy)Butane, J. Coord. Chem., 2008, 61, 277-284.*
10. Minczewski, J.; Chawastowka J.; Dybezyński, R.; *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, New York, 1982.*
11. Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry, Verlag Chemie, Weinheim, 1985, 14-220.*
12. Mizuike, A. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1983.*
13. Minczewski, J.; Chwastowska, J.; Dybezyński, R. *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.*
14. Leyden D. E.; Wegschekder, W. *Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, Anal. Chem., 1981, 53, 1059-1065.*

15. Alfassi Z. B.; Wai, C. M. *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Pres, U.S.A, **1992**.
16. Dapaah A. R. K.; Ayame, A. *Solvent Extraction of Arsenic From Acid Medium Using Zinc Hexamethylenedithiocarbamate as an Extractant*, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 360, 43-52.
17. Kara D.; Alkan, M. *Preconcentration and Separation of Copper(II) with Solvent Extraction Using N,N-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2-diamino propane*, *Microchem.J.*, **2002**, 71, 29-39.
18. Kojima I.; Takayanagi, A. *Selective Extraction and Done Drop Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Silver In Highly-Pure Copper And Lead*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, 11, 607-610.
19. Okamoto, Y.; Nomuro, Y.; Naakmura, H.; Iwamaru, K.; Fujiwara, T.; Kumamaru, T. *High Preconcentration of Ultra Trace Metal Ions by Liquid-Liquid Extraction Using Water/Oil/Water Emulsions as Liquid Surfactant Membranes*, *Microchem. J.*, **2000**, 65, 341-346.
20. Eskandari, H.; Ghaziaskar, H. S.; Ensafi, A. A. *Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction Using A-Benzilmonoxime-Molten Benzophenone for Preconcentration and Selective Spectrophotometric Determination of Palladium*, *Anal. Lett*, **2001**, 34, 2535-2546.
21. Ghoneim, M. M.; Khashaba, P. Y.; Beltegi, A. M. *Determination of Trimetazidine HCl by Adsorptive Stripping Square-Wave Voltammetry at a Glassy Carbon Electrode*, *J. Pharm. and Biomed. Anal.*, **2002**, 27, 235-242.

22. Guo, Y.; Guadalupe, A. R. *Preconcentration and Voltammetry of Mercury on a Functionalized Sol-Gel Thin Film Modified Glassy Carbon Electrode*, *J. Pharm. and Biomed. Anal.*, **1999**, 19, 175-181.
23. Yebra, M. C.; Enriquez M. F.; Cespon, R. M. *Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cadmium in Mussels by an On-Line Continuous Precipitation-Dissolution Flow System*, *Talanta*, **2000**, 52, 631-636.
24. Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C.; Carrero, P.; Brunetto M. R.; Petit de Pena, Y. *Determination of Beryllium in Natural and Waste Waters Using On-Line Flow-Injection Preconcentration by Precipitation/Dissolution for Electrothermal-Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2000**, 52, 27-37.
25. Zhang, Q.; Minami, H.; Inoue S.; Atsuya, I. *Preconcentration by Coprecipitation of Chromium in Natural Waters with Pd/8-Quinolinol/Tannic Acid Complex and its Direct Determination by Solid-Sampling Atomic Absorption Spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 401, 277-282.
26. Novic, M.; Gucek, M. *Ion Exchange-Based Preconcentration for the Determination of Anions by Capillary Electrophoresis*, *J. Chromatogr.*, **2000**, 868, 135-139.
27. Arce, L.; Kuban, P.; Rios, A.; Valcárcel M.; Karlberg, B. *On-Line Ion-Exchange Preconcentration in a Flow Injection System Coupled to Capillary Electrophoresis for the Direct Determination of UV Absorbing Anions*, *Anal. Chim. Acta.*, **1999**, 390, 39-44.

28. Novic, M.; Gucek, M.; Tursic, J.; Liu Y.; Avdavic, N. *Ion-Exchange-Based Eluent-Free Preconcentration of Some Anions*, *J. Chromatogr.*, **2001**, 909, 289-296.
29. Bae, S. Y.; Southard G. L.; Murrar, G. M. *Molecularly Imprinted Ion Exchange Resin For Purification, Preconcentration and Determination of  $UO_2^{2+}$  by Spectrophotometry and Plasma Spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 397, 173-181.
30. Liu, Y.; Mou, S.; Heberling, S. *Determination of Trace Level Bromate and Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with an Evaporative Preconcentration Technique*, *J. Chromatogr.*, **2002**, 956, 85-91.
31. Mataix, E.; Luque de Castro, M. D. *Determination of Anthocyanins in Wine Based on Flow Injection, Liquid-Solid Extraction, Continuous Evaporation and High-Performance Liquid Chromatography-Photometric Detection*, *J. Chromatogr.*, **2001**, 910, 255-263.
32. Fritz, J. S.; Dumont P. J.; Schmidt, W. *Methods and Materials for Solid-Phase Extraction*, *J. Chromatogr.*, **1995**, 691, 133-140.
33. Grag, B. S.; Bist, J. S.; Sharma, R. K.; Bhojak, N. *Solid Phase Extraction of Metal Ions and Their Estimation in Vitamin, Steel and Milk Using 3-Hydroxy-2-Methyl-1,4-Naphthoquinone-Immobilized Silica Gel*, *Talanta*, **1996**, 43, 2093-2099.
34. Hennion, M. C. *Solid-Phase Extraction: Method Development, Sorbents, and Coupling with Liquid Chromatography*, *J. Chromatogr.*, **1999**, 856, 3-54.

35. Melo, M. H. A.; Ferreira S. L. C.; Santelli, R. E. *Determination of Cadmium by FAAS After On-Line Enrichment Using a Mini Column Packed with Amberlit XAD-2 Loaded with TAM*, *Microchem. J.*, **2000**, 65, 59-65.
36. Soylak, M.; Elci, L. *Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions From Sea Water Samples by Sorption on Amberlit XAD-16 After Complexation with Sodium Diethyldithiocarbamate*, *Int. J. Environ. An. Ch.*, **1997**, 66, 51-59.
37. Soylak, M.; Doğan, M. *Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon From Natural Water Samples*, *Anal. Lett.*, **1996**, 29, 635-643.
38. Akatsuka, K.; Yoshida, Y.; Nobuyama, N.; Hoshi, S.; Nakamura, S.; Kato, T. *Preconcentration of Trace Cadmium From Sea Water Using A Dynamically Coated Column of Quaternary Ammonium Salt on C18-Bonded Silica Gel And Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, *Anal. Sci.*, **1998**, 14, 529-533.
39. Arena, M. P.; Porter M. D.; Fritz, J. S; *Rapid, Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-Phase Extraction/Diffuse Reflectance spectrometry*, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 185-190.
40. 15 Haziran 2009, Kromatografi, Erişim: [www.analitik.hacettepe.edu.tr/](http://www.analitik.hacettepe.edu.tr/)  
Demolar/ kromatografi
41. Braithwaite, A. ; Smith, F. J. *Chromatographic Methods*, 5<sup>th</sup> edition, Kluwer Academic Publishers, **1996**, p.1-14.
42. Poule, C. F. *The Essence of Chromatography*, 1<sup>th</sup> edition, Elsevier, **2003**, p.2-72.

43. Cazes, J. *Encyclopedia of Chromatography*, Marcel Dekker, USA, **2001**, p.7-12.
44. Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & sons, **1984**, p. 1- 334.
45. Pietrzyk, D. J.; Chu, C. *Amberlite XAD Copolymers in Reversed Phase Gravity Flow and High Pressure Liquid Chromatography*, *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 860.
46. Pietrzyk D. J.; Chu, C. *Separation of Organic Acids on Amberlite XAD Copolymers by Reversed Phase High Pressure Liquid Chromatography* *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 860.
47. Elci, L.; Isildar S.; Doğan, M. *Pectrophotometric Determination of Gold And Palladium in Anode Slimes After Separation by Use of Amberlite XAD-7 Resin*, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 293, 319.
48. Elci, L. *Determination of Gold and Palladium in Manganese and Nickel Compounds by Atomic Absorption Spectrometry After Separation by Use of Amberlite XAD-7 Resin*, *Anal Lett.*, **1993**, 26, 1025.
49. Elci, L.; Soylak M.; Doğan, M.; *Preconcentration of Trace Metals in River Waters by the Application of Chelate Adsorption on Amberlite XAD-4*, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1992**, 340, 175-178.
50. Elci, L.; Isildar S.; Doğan, M.; *Spectrophotometric Determination of Gold and Palladium in Anodic Slimes After Chromatographic Separation with Amberlite XAD-7 Resin*, *Anal. Sci.*, **1994**, 293, 319.
51. Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Elci, L. *Determination of Copper, Cadmium, Lead and Bismuth in High Purity Zinc Metal Samples by atomic absorption*

- Spectrometry After Preconcentration Using Amberlite XAD-1180 Resin, Anal. Sci.*, **1994**, 10, 779-782.
- 52.** Elci, L.; Soylak, M.; Uzun, A.; Büyüktapur, E.; Doğan, M. *Determination of Trace Impurities in Some Nickel Compounds by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction Using Amberlite XAD-16 Resin, Fresen. J. Anal. Chem.*, **2000**, 308, 358-361.
- 53.** Metilda, P.; Sanghamitra, K.; Mary Glaidis, J.; Naidu, G. R. K.; Prasada Rao, T. *Amberlite XAD-4 Functionalized with Succinic Acid for the Solid Phase Extractive Preconcentration and Separation of Uranium(VI), Talanta*, **2005**, 65, 192-200.
- 54.** Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Elci, L. *Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, Anal. Sci.*, **2000**, 16, 1169-1174.
- 55.** Turker, A. R.; Tunceli, A. *Preconcentration of Copper, Nickel and Zinc with Amberlite XAD-16 Resin, Fresenius J. Anal. Chem.*, **1993**, 345, 755-758.
- 56.** Turker, A. R.; Bag, H.; Erdogan, B. *Determination of Iron and Lead by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Sepiolite, Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 351-353.
- 57.** Saxena, R.; Singh, A. K. *Pyrocatechol Violet Immobilized Amberlite XAD-2: Synthesis and Metal-Ion Uptake Properties Suitable for Analytical Applications, Anal. Chim. Acta*, **1997**, 340, 285-290.
- 58.** Jain, V. K.; Sait, S. S.; Shrivastav, P.; Agrawal, Y. K. *Application of Chelate Resin Amberlite XAD-2-o-Vanilinthiosemicarbazone to the Separation and*

- Preconcentration of Copper(II), Zinc(II) and Lead(II)*, *Talanta*, **1997**, 45, 397-404.
- 59.** Bag, H.; Lale, M.; Türker, A. R. *Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Preconcentration on Saccharomyces Cerevisiae Immobilized Sepiolite*, *Talanta*, **1998**, 47, 689-696.
- 60.** Enriquez-Dominquez, M. F.; Yebra-Biurrun, M. C.; Bermejo-Barrera, M. P. *Determination of Cadmium In Mussels by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration on Chelating Resin in a Flow Injection System*, *Analyst*, **1998**, 123, 105-108.
- 61.** Ferreira, S. L. C.; de Brito, C. F.; Dantas, A. F.; Lopo de Araujo, N. M.; Spinola Costa, A. C. *Nickel Determination in Saline Matrices by ICP-AES After Sorption on Amberlite XAD-2 Loaded PAN*, *Talanta*, **1999**, 48, 1173-1177.
- 62.** Bag, H.; Turker A. R.; Lale, M. *Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Preconcentration by Escherichia Coli Immobilized Sepiolite*, *Talanta*, **2000**, 51, 895-902.
- 63.** Turker, A. R.; Tunceli, A. *Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver After Preconcentration on Amberlite XAD-16 Resin From Thiocyanate Solution*, *Talanta*, **2000**, 51, 889-894.
- 64.** Ferreira, S. L. C.; Ferreira, J. R.; Dantas, A. F.; Lemos, V. A.; Araujo, N. M. L.; Spinola Costa, A. C. *Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS After Preconcentration on to Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite*, *Talanta*, **2000**, 50, 1253-1259.



65. Kumar, M.; Rathore, D. P. S.; Singh, A. K. *Amberlite XAD-2 Functionalized with o-Aminophenol: Synthesis and Applications as Extractant for Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Lead(II)*, *Talanta*, **2000**, 51, 1187-1196.
66. Ferreira, S. L. C.; Santos W. N. L.; Lemos, V. A. *On-Line Preconcentration System for Nickel Determination in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 445, 145-151.
67. Yebra, M. C.; Carro, N.; Enriquez, M. F.; Merono-Cid, A.; Garcia, A. *Field Sample Preconcentration of Copper In Sea Water Using Chelating Minicolumns Subsequently Incorporated on a Flow-Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry System*, *Analyst*, **2001**, 126, 933-937.
68. Kumar, M.; Rathore, D. P. S.; Singh, A. K. *Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, *Microchim. Acta*, **2001**, 137, 127-134.
69. Uzun, A.; Soylak M.; Elci, L. *Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2001**, 54, 197.
70. Uzun, A.; Soylak, M.; Elci, L. *Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2001**, 54, 197-202.

71. Yebra, M. C.; Garcia, A.; Moreno-Cid, A.; Puig, L. *Design of a Field Flow Preconcentration System for Cadmium Determination in Seawater by Flow-Injection-Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2002**, 56, 777-785.
72. Tewari, P. K.; Singh, A. K. *Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 Based Chelating Resins for its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, *Talanta*, **2002**, 56, 735-744.
73. Ramesh, A.; Mohan, K. R.; Sessaiah, K. *Preconcentration of Trace Metals on Amberlite XAD-4 Resin Coated with Dithiocarbamates and Determination by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry in Saline Matrices*, *Talanta*, **2002**, 57, 243-252.
74. Dogutan, M.; Filik, H.; Apak, R. *Preconcentration of Manganese (II) From Natural and Sea Water on a Palmitoyl Quinolin-8-ol Functionalized XAD Copolymer Resin and Spectrophotometric Determination with the Formaldoxime Reagent*, *Anal.Chim.Acta*, **2003**, 485, 205-212.
75. Guo, Y.; Din, B.; Liu, Y.; Chang, X.; Meng S.; Liu, J. *Preconcentration and Determination of Trace Elements with 2-Aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, *Talanta*, **2004**, 62, 209-215.
76. Demirci Cekic, S.; Filik, H.; Apak, R. *Use of an o-Aminobenzoic Acid-Functionalized XAD-4 Copolymer Resin for the Separation and Preconcentration of Heavy Metal(II) Ions*, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 505, 15-24.

77. Venkatesh, G.; Singh, A. K. *2-[[1-(3,4-Dihydroxyphenyl) methylidene] amino] Benzoic Acid Immobilized Amberlite XAD-16 as Metal Extractant, Talanta, 2005, 67, 187-194.*
78. Lemos, V. A.; Baliza, P. X.; *Amberlite XAD-2 Functionalized with 2-Aminothiophenol as Anew Sorbent for On-Line Preconcentration of Cadmium and Copper, Talanta, 2005, 67, 564-570.*
79. Tuzen, M.; Parlar, K.; Soylak, M. *Enrichment/Separation of Cadmium(II) and Lead(II) in Environmental Samples by Solid Phase Extraction, J. Hazard. Mat., 2005, B121, 79-87.*
80. Ghaedi, M.; Ahmadi, F.; Soylak, M. *Preconcentration and Separation of Nickel, Copper and Cobalt Using Solid Phase Extraction and Their Determination in Some Real Samples, J. Hazard. Mat., 2007, 147, 226-231.*
81. Dogru, M.; Gul-Guven, R.; Erdogan, S. *The Use of Bacillus Subtilis Immobilized on Amberlite XAD-4 as a New Biosorbent in Trace Metal Determination, J. Hazard. Mat., 2007, 149, 166-173.*
82. Lemos, V. A.; Novaes, C. G.; da Silva Lima, A.; Vieira, D. R. *Flow Injection Preconcentration System Using a New Functionalized Resin for Determination of Cadmium and Nickel In Tobacco Samples, J. Hazard. Mat, 2008, 155, 128-134.*
83. Tuzen, M.; Soylak, M.; Citak, D.; Ferreira, H. S.; Korn, M. G. A. A.; Bezerra, M. A. *Preconcentration System for Determination of Copper and Nickel in Water and Food Samples Employing Flame Atomic Absorption Spectrometry, J. Hazard. Mat, 2009, 162, 1041-1045.*

- 84.** Monasterio, R. P.; Wuillod, R. G. *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*, **2009**, 79, 1484-1488.
- 85.** Shabani, A. M. H.; Dadfarina, S.; Deghani, Z. *On-Line Solid Phase Extraction System Using 1,10-Phenanthroline Immobilized on Surfactant Coated Alumina for the Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Cadmium*, *Talanta*, **2009**, 79, 1066-1070.
- 86.** Buke, B.; Divrikli, U.; Soylak, M.; Elci, L. *On-Line Preconcentration of Copper as its Pyrocatechol Violet Complex on Chromosorb 105 for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations*, *J. Hazard. Mat.*, **2009**, 163, 1298-1302.
- 87.** Ziyadanogullari, R.; Dolak, I.; Tegin, I.; Guzel, R. *Synthesis and Preconcentration of Amberlite XAD-4 Resin Modified by Dithioethylenediamine*, *Asian J. of Chem.*, **2009**, 21, 165-175.
- 88.** Gündüz, T. *İnstrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
- 89.** Avcı, H., *Eser Düzeyde Berilyumun Önderiştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 114s, **2003**.
- 90.** Cantle, J. E. *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Scientific Publishing Company, p. 1-259, **1982**.
- 91.** Robinson, J. W. *Atomic Spectroscopy*, Marcel Dekker, p. 1-275, **1996**.
- 92.** Gündüz, T. *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Gazi Kitabevi, **2003**.

93. Pouls, M. Ph.D., *Oral Chelation and Nutritional Replacement Therapy for Chemical & Heavy Metal Toxicity and Cardiovascular Disease, Extended Health's Director of Research, Townsend Letter, 1999.*
94. Boğa, A. *Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları*, Çukurova Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Fizyoloji Anabilim Dalı, Adana, **2007**, 16, 218.
95. Misra, M. *Cadmium, Toxicology, 1997*, 117, 99-109.
96. Hayes, R. B. *Cadmium, Cancer Causes and Control, 1997*, 8, 374-380.
97. Jolibois, L. S.; Burow, M. E.; Swan, K. F.; George, W. J.; Anderson, M. B.; Henson, M. C. *Effects of Cadmium on Cell Viability, Trophoblastic Development And Expression of Low Density Lipoprotein Receptor Transcripts in Cultured Human Placental Cells, Reproductive Toxicology, 1999*, 13, 473.
98. Waalkes, P. M. *Cadmium Carcinogenesis In Review, Journal of Inorganic Biochemistry, 2000*, 79, 241-244.
99. Hart, B. A.; Potts, R. J.; Watkin, R. D. *Cadmium Adaptation in the Lung a Double Edged Sword?. Toxicology, 2001*, 160, 65-70.
100. Brzoska, M. M.; Jakoniuk, J. M.; *Interaction Between Cd and Zinc in the Organism, Food and Chemical Toxicology, 2001*, 139, 967-980.
101. Yapıcı, G.; Can, G.; Şahin, Ü.; 07. Temmuz. 2009, *Çocuklarda Kurşun Zehirlenmesi*, Erişim:[http://www.ctf.istanbul.edu.tr/dergi/online/2002v33/s3/023\\_rl.pdf](http://www.ctf.istanbul.edu.tr/dergi/online/2002v33/s3/023_rl.pdf)
102. Centro Laboratuvarları, 07. Temmuz. 2009, *Kurşun Zehirlenmesi*, Erişim: [http://www.centro.com.tr/download/kurşun\\_zehirlenmesi.pdf](http://www.centro.com.tr/download/kurşun_zehirlenmesi.pdf)

- 103.** Güler, Ç.; Çobanoğlu, Z. *Kimyasallar ve Çevre*, ilköz matbaası, Ankara, **1997**.
- 104.** Yazan, H. A.; Akar, A.; Özmerih, L.; 10.Temmuz.2009, *Bakır ve Bakır Ürünleri Kullanım Alanları*, Erişim: [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/fe473396242072e\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/fe473396242072e_ek.pdf)
- 105.** Erdogan, S.; Merdivan M.; Hamamci, C.; Akba, O.; Baysal, A. *Polymer Supported Humic Acid for Separation and Preconcentration of Thorium (IV)*, *Anal. Lett.*, **2004**, 37, 2565-2575.
- 106.** Tokalioğlu, S.; Oymak, T.; Yilmaz, V.; Kartal, S.; Aydın, D. *Determination of Lead and Cadmium in Food Samples by the Coprecipitation Method*, *Food Chem.*, **2009**, 113, 1314-1317.
- 107.** Duman, S. *Aminoksim Ligandları İle Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 140s, **2008**.
- 108.** Sekerci, M.; Sonmez, M. *The Template Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of New Heterocyclic Binucleating Schiff Base Complexes*, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*, **2004**, 34, 1551-1561.
- 109.** Karabocek, S.; Bilgin, A.; Gok, Y. *A New Vicinal-dioxime and Its mono and Trinuclear Complexes Containing the Monoaza Macrocyclic Moiety*, *Trans. Met. Chem.*, **1997**, 22, 420.
- 110.** Sonmez, M. *Template synthesis of Fe(III) and Cr(III) Acyclic Complexes Derived From Diacetyl or Benzil and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one*, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*, **2004**, 34, 733-741.

- 111.** Lee, F. P.; Yang, C. T.; Fan, D.; Vittal, J. J.; Ranford, J. D. *Synthesis Characterization and Physicochemical Properties of Copper(II) Complexes Containing Salicaldehyde Semicarbazone*, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2781-2786.
- 112.** Siddalingaiah, A. H. M.; Naik, S. G.; Sherigara B. S.; Swamy, K. E. B. *Spectral Characterization and Electrochemical Investigation of Some Divalent Transition Metal Complexes of di(4-fluorophenyl)carbazone*, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, **2002**, 532, 69-75.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Elif VARHAN ORAL  
**Doğum Yeri** : Merkez/ DİYARBAKIR  
**Doğum Tarihi** : 11.05.1979  
**Medeni Hali** : Evli  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-Mail** : e\_varhan@hotmail.com

### **Eğitim Durumu (Kurumu ve Yıl):**

#### **1994-1997**

Diyarbakır Ziyagökalp Lisesini bitirdim.

#### **1998-2002**

Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü bitirdim.

#### **2002-2004**

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Organik Kimya anabilim dalında ‘  
**AREN HİDRAT VE OKSİTLERİNİN ASİT KATALİZLİ DEHİDRASYON  
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK ÇALIŞILMASI**’ adlı yüksek  
lisans tezini Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU danışmanlığında bitirdim.



**Çalıştığı Kurum/ Kurumlar ve Yıl:**

**2003-2006**

Diyarbakır Özel KARACADAĞ Dershanesinde kimya öğretmeni olarak çalıştım.

**2006-2007**

Avrupa Birliği Projesi olan Eğitim, Danışmanlık, Bilgilendirme gibi hizmetlerin verildiği GAP GİDEM’ de uzman olarak çalıştım.

**2007-2009**

Diyarbakır Ticaret ve Sanayi Odası, Diyarbakır Ticaret Borsası ve Türkiye Odalar Borsalar Birliğinin ortak bir kuruluşu olan GİDEM Doğal Taş Laboratuvarında Laboratuvar sorumlusu olarak çalıştım.