

**ULTRAESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN KATI FAZ
EKSTRAKSİYONUyla POLİMERİK REÇİNE ÜZERİNDE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ**

Çiğdem ER

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Mehmet YAMAN
ARALIK-2011**

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

**ULTRAESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN KATI FAZ
EKSTRAKSİYONUyla POLİMERİK REÇİNE ÜZERİNDE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Çiğdem ER

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

ELAZIĞ-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRAESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN KATI FAZ
EKSTRAKSİYONUyla POLİMERİK REÇİNE ÜZERİNDE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Çiğdem ER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16.11.2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 08.12.2011

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. Mehmet YAMAN
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Halil HASAR
Diğer Jüri Üyeleri:	Doç. Dr. Habibe ÖZMEN

ARALIK-2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın ilk aşamasında klorosülfolanmış polistirenin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyonuyla sentezlenen polimerik reçine üzerinde analit atomlarının tutturulması ve uygun reaktif ile elüsyonu (desorpsiyonu) uygulandı. Böylece, metal atomlarını tutacak grupları içeren ligand sentez aşamasında katı faza tutturuldu. Maksimum verim elde etmek için optimizasyonu gerekli olan pH, karıştırma süresi ve benzeri parametreler optimize edildi. Böylece optimize edilen bu metod Elazığ çevresinden temin edilen göl, baraj, nehir ve içme sularındaki metal analizlerine uygulandı.

Çalışmalarım süresince büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarım esnasında bana katkıda bulunan arkadaşlarım Nagihan M. KARAASLAN, Emine CENGİZ, Tülin BAL, Şükran AKKUŞ' a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca benden desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

ÇİĞDEM ER
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Eser Elementlerin Canlılarda Rolü	3
2.1.1. Canlılardaki Kurşunun Kaynakları ve Etkisi	4
2.1.2. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi.....	7
2.1.3. Canlılardaki Kadmiyumun Kaynakları ve Etkisi	9
2.1.4. Canlılardaki Bakırın Kaynakları ve Etkisi	10
2.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ	13
2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	13
2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı	13
2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları	14
2.2.3.1. Oyuk Katot Lambaları.....	14
2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	15
2.2.4.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	16
2.2.4.2. Alev Tipleri.....	18
2.2.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar.....	18
2.2.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)	19
2.2.6. Dedektör	19
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı.....	19
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)	20
2.4.1. Kimyasal Girişimler	20
2.4.2. İyonlaşma Girişimleri	21
2.4.3. Spektral Girişimler.....	21
2.4.4. Fiziksel Girişimler	22
2.4.5. Zemin Girişimleri	23
2.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler.....	23
2.5.1. Gözlenebilme Sınırları	23
2.5.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	24
2.5.3. Tayin Sınırı.....	25
2.5.4. Dinamik Aralık	25
2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı	26
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz	26
2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	26
2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması	26
2.7. Atom tutucu yarıklı tüp (Slotted Tube Atom Trap) - STAT	27
2.8. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)' nin Kullanılması	29

2.8.1. SEM' de Görüntü Teknikleri	30
3. ÖNDERİŞTİRME (ZENGİNLEŞTİRME)	31
3.1. Eser Verim	31
3.2. Önderiştirme Faktörü	32
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	32
3.4. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı	33
3.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri.....	33
3.5.1. Katı Faz Ekstarksiyonu ile Önderiştirme	36
3.5.1.1. Aktif Karbon ile Önderiştirme	37
3.5.1.2. Çözeltiden Adsorpsiyon	39
3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu ile İlgili Literatür Çalışmaları	40
4. MATERYAL-METOD	42
4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	42
4.2. Ölçümlerle ilgili deneysel parametreler	42
4.3. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması	43
4.3.1. Standart Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
4.3.2. Tampon Çözeltilerinin (pH 2-6.0) Hazırlanması	43
4.4. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması.....	44
4.4.1. Önderiştirme İşlemi.....	45
4.5. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi	46
4.6. Örneklerin Temini.....	49
4.7. Deney Sonuçları	49
4.7.1. pH Aralığının Belirlenmesi	49
4.7.2. Karıştırma Süresinin Belirlenmesi.....	50
4.7.3. Örnek Hacminin Belirlenmesi.....	52
4.7.4. Optimum Son Hacim (Elüsyon Hacmi) Miktarının Belirlenmesi.....	52
4.8. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi.....	53
5. BULGULAR	56
5.1. Doğal Su Örneklerinde Pb, Cu, Cd ve Ni Tayini.....	56
5.2. Elde Edilen SEM Görüntüleri.....	56
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	59
7. ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ	68

ÖZET

Bu çalışmada, doğal su örneklerinde ppb düzeyinde bulunabilen Pb, Ni, Cd ve Cu gibi eser elementlerin konsantrasyonlarının tayini amaçlandı. Bu amaçla, daha önce sentezlenen sülfolanmış polistirene çapraz bağlanmış aminotiyazol polimerik reçinesi ile önderiştirme işlemlerinde ligand ekleme basamağı olmaksızın bünyesindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla örnekteki Pb, Ni, Cd ve Cu elementleri önderiştirildi. Önderiştirme basamaklarında verimi etkileyen parametreler araştırıldı. Bulunan sonuçlardan, Pb, Ni, Cd ve Cu için optimum pH' ın 3.5, karıştırma süresinin 30 dk ve elüsyon hacminin ise 2.5 mL olduğu bulundu. Böylece elde edilen optimum şartlar kullanılarak geliştirilen önderiştirme metodu STAT-FAAS yardımıyla ppb düzeyindeki Pb, Cd, Ni ve Cu elementlerinin tayininin yapılması başarıldı.

Optimize edilen önderiştirme metodunun doğal sulara uygulanmasıyla elde edilen değerler Pb, Cd, Cu ve Ni için sırasıyla, laboratuvar musluk suyunda 5.2, 0.26, 12.2 ve 4.1, Keban Baraj suyunda 2.2, 0.08, 3.6 ve 2.5, Hazar Gölü suyunda 2.0, 0.07, 14.4 ve 13.5, Elazığ musluk suyunda 1.0, 0.06, 8.0 ve 4.2 ve Karakaya Baraj suyunda 2.3, 0.08, 4.1 ve 2.6 ng/mL olarak bulundu. Dünya sağlık örgütü ve benzeri ulusal ve uluslar arası kuruluşlar tarafından içme suyunda müsaade edilen sınır değerler sırasıyla Pb, Cd ve Ni için 20, 3.0 ve 70 ng/mL, Cu için ise 1.3 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar müsaade edilen sınır değerlerin altındadır.

Anahtar kelimeler: Önderiştirme, Su, Kadmiyum, Kurşun, Nikel, Bakır, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, STAT.

SUMMARY

Preconcentration and Determination of Heavy Metals at Ultra Trace Level by Solid Phase Extraction on Polymeric Resin and Atomic Absorption Spectrophotometer

In this study, determination of concentrations of trace elements such as Pb, Ni, Cd and Cu that are ppb levels in natural water samples was aimed. For this purpose, Pb, Ni, Cd and Cu in the samples were preconcentrated by using previously the synthesized crosslinked binding aminothiazole polymeric resin to the sulfonated polystyrene, without the necessary of complexing agent step. The parameters that can affect the recovery in preconcentration steps were examined. For these elements, it was observed that the optimum parameters are pH=3.5 for Pb, Cd, Cu and Ni, contact time=30 min and elution volume=2.5 ml. So, determination of Pb, Ni, Cd and Cu at ppb levels was achieved by the developed preconcentration method and the slotted tube atom trap-AAS.

By applying the optimized preconcentration method to natural water, Pb, Cd, Cu and Ni concentrations were found to be (as ng ml^{-1}) 5.2, 0.26, 12.2 and 4.1 for tap water of university lab. 2.2, 0.08, 3.6 and 2.5 for Keban Dam Lake, 2.0, 0.07, 14.4 and 13.5 for Hazar Lake for, 1.0, 0.06, 8.0 and 4.2 for tap water of Elazig and 2.3, 0.08, 4.1 and 2.6 for Karakaya Dam Lake. The allowed limit values in drinking water by The World Health Organization (WHO) and other national and international organizations were established for Pb, Cd and Ni as 20, 3.0 and 70 ng mL , respectively, and for copper as 1.3 mg/L . The observed results in this study are lower the permissible limits mentioned above.

Key Words: Preconcentration, Water, Cadmium, Lead, Copper, Nickel, Atomic Absorption Spectrophotometer, STAT.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması.....	13
Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti.....	14
Şekil 2.3. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	16
Şekil 2.4. AAS' de Ön karıştırılmalı yakıcı.....	17
Şekil 2.5. AAS' de Laminer akışlı başlık	17
Şekil 2.6. AAS atomlaştırıcısına monte edilmiş atom tutucu yarıklı tüp (STAT)	28
Şekil 3.1. Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması	35
Şekil 4.1. Önderiştirmede kullanılan polimerik reçinenin mekanizması.....	44
Şekil 4.2. Önderiştirme işlem basamakları	45
Şekil 4.3. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği	46
Şekil 4.4. STAT-AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	46
Şekil 4.5. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği	47
Şekil 4.6. STAT-AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği	47
Şekil 4.7. AAS ile Ni için elde edilen kalibrasyon grafiği	48
Şekil 4.8. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği	48
Şekil 4.9. Pb ve Ni için en uygun pH aralığının belirlenmesi	49
Şekil 4.10. Cu ve Cd için en uygun pH aralığının belirlenmesi	50
Şekil 4.11. Pb ve Ni için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi	51
Şekil 4.12. Cu ve Cd için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi	51
Şekil 4.13. Pb, Ni için en uygun son hacmin tayini	52
Şekil 4.14. Cu, Cd için en uygun son hacmin tayini	53
Şekil 4.15. Önderiştirme sonrası Cd grafiği	54
Şekil 4.16. Önderiştirme sonrası Pb grafiği.....	54
Şekil 4.17. Önderiştirmeden sonraki Cu grafiği	55
Şekil 4.18. Önderiştirmeden sonraki Ni grafiği.....	55
Şekil 5.1. İşlem görmemiş adsorban SEM görüntüsü (x1000).....	57
Şekil 5.2. Zenginleştirmeden sonraki adsorban SEM görüntüsü (x1000).....	57

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Literatürde doğal sularda kurşun tayini için yapılan çalışmalar	6
Tablo 2.2. Literatürde doğal sularda nikel tayini için yapılan çalışmalar	8
Tablo 2.3. Dünya sağlık organizasyonununa göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri.....	10
Tablo 2.4. Literatürde doğal sularda bakır tayini için yapılan çalışmalar	12
Tablo 2.5. Alev özellikleri.....	18
Tablo 2.6. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/mL)	24
Tablo 2.7. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması.....	29
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri.....	37
Tablo 3.2. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu	38
Tablo 4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler	42
Tablo 4.2. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.....	43
Tablo 4.3. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.....	44
Tablo 5.1. Bazı doğal sularda bulunan metal konsantrasyonları (ppb)	56

KISALTMALAR

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

PAR: 4-(2-Pridiazo)resorcinol

PAN: 1-(2-Pridilazo)- 2- naftol

APDC: Amonyum Prolidin Ditiyokarbomat

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICNCM: İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite

IARC: Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu

UV-Vis: Ultraviyole Görünür Bölge

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambası

DDTC: Sodyum Difenil Ditiyokarbomat

APDC: Amonyumpirolidinditiyokromat

NAA: Nötron Aktivasyon Analiz

MIBK: Metilizobütilketon

mL: Mililitre

ng: Nanogram

Kupferron: N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi

STAT: Atom Tutucu Yarıklı Tüp

GFAAS: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambaları

SEM-XRF: Taramalı elektron mikroskopisi -X-Işınları floresans spektroskopisi

µg: Mikrogram

mg: Miligram

kg: Kilogram

ppm: Milyonda bir

ppb: Milyarda bir

t.s: Tayin sınırı

1. GİRİŞ

Pb, Cd ve Ni gibi elementler eser düzeyde dahi toksik özelliklere sahiplerdir. Cu ise gerekli bir eser element olup fazla miktarda alındığında toksik özelliğe sahip olabilmektedir. Eser düzeydeki metallerin tayini için en çok kullanılan metod olan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin (FAAS) duyarlılığı bu çok düşük konsantrasyonların altında olduğu bilinmektedir. Hem ucuz hemde kolay kullanım avantajına sahip olan FAAS' nin yeterli olmayan duyarlılığı genellikle önderiştirme metodları kullanılarak giderilmektedir. Son zamanlarda katı faz ekstraksiyonu, gerek önderiştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metodlardan daha çok kullanılmaktadır.

Bilim ve teknolojideki gelişmelere paralel olarak ağır metallerin eser düzeydeki tayinlerine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Analiz cihazlarının duyarlılıklarındaki artış hızı küçük derişimlerin tayinine olan gereksinme hızının altında kalmaktadır. Ayrıca duyarlılıkları yüksek olan yöntemlerde interferans (girişim) yapan türlerin sayısı ve etkisi daha da artabilmektedir. Örneğin; Grafit fırınlı Atomik Absorbsiyon spektroskopisi (GF-AAS)' nin, duyarlılığının Alevli Atomik Absorpsiyon (FAAS)' a göre daha yüksek olmasına karşın ciddi girişim problemleriyle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, girişim problemleri daha az olan Alevli-AAS' de duyarlılığı arttıracak modifikasyonlar önemini korumaktadır. Yüksek duyarlığa sahip indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının ise hem kurulum hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır. Analiz basamağına bir önderiştirme basamağı ekleyerek bileşenlerin yüzlerce kez önderiştirilmesi bu amaçla en çok başvurulan yöntemdir. Uygulanan önderiştirme teknikleri arasında adsorpsiyonla zenginleştirme (katı faz ekstraksiyonu) tekniği daha çok tercih edilmektedir. Daha önceki çalışmalarda, adsorpsiyonla önderiştirme için, aktif karbon ve amberlite polimerik reçinesi gibi adsorbanlar; oksin, kupferron, PAR ve PAN gibi ligandlarla birlikte kullanılmıştır. Özellikle, önderiştirme basamağında ligandın kullanılmasına gerek görülmeyen polimerik reçinelerin bu amaçla kullanılması bu tekniğe ayrı bir üstünlük kazandırmaktadır.

Bu çalışmada, klorosülfonlanmış polistiren reçinesinin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen modifiye reçine adsorban olarak

kullanılmıştır. Önderiştirme verimini etkileyebilecek çözeltili ortamının asitliği (pH), karıştırma süresi, elüsyon hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Böylece elde edilen optimum şartlar kullanılarak ppb ve ppm düzeyindeki Pb, Cd, Cu ve Ni' in tayininde kullanılacak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Atom tutucu yarıklı tüp (STAT) ile daha önceki çalışmalarda başarılan Pb ve Cd için yaklaşık 7 ve 13 katlık duyarlılık artışı da kullanılarak doğal sulardaki 1 ppb' den daha düşük derişimlerin bile tayinine imkân veren bir önderiştirme metodu geliştirilmiştir.

Optimize edilen önderiştirme metodunun doğal sulara uygulanmasıyla elde edilen konsantrasyon aralıkları Cd için 0.06- 0.26 ppb, Pb için 1.0-5.2 ppb, Ni için 2.5- 13.5 ppb ve Cu için 3.6-14.4 ppb arasında bulundu. Bulunan bu değerler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Sağlık Bakanlığının müsaade ettiği sınır değerlerin altında olduğu gözlemlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementlerin Canlılarda Rolü

Doğada ağır metallerin çeşitli bileşenleri yüksek konsantrasyonda alındığında canlıların biyolojik fonksiyonlarını olumsuz etkiledikleri bilinmektedir. Bu ağır metallerden bazılarına uzun süre maruz kalındığında kansere bile neden olabildikleri veya kısa süreliğine de olsa yüksek dozda maruz kalınması halinde ise direk ölümle dahi sonuçlanabilmektedir.

Normal insan dokularında 40' tan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik role sahip olanlarına gerekli elementler denir. Çeşitli ortamlarda, bileşikler konsantrasyonlarına bağlı olarak major, minör ve eser olmak üzere 3' e ayrılırlar. Majör bileşenler; konsantrasyonu % 0.1' den daha büyük bileşenleri ifade ederken, minör bileşen; konsantrasyonu % 0.1 ile 100 ppm arasında olan derişimler için kullanılır. Eser bileşenler ise; konsantrasyonu 100 ppm' den küçük olanları ifade etmektedir. Son zamanlarda ppb düzeyindeki derişimler için ultra eser terimi de kullanılmaktadır.

İnsan dokusunda majör düzeyde bulunan elementler Ca, P, Na, Cl, S ve Mg' dir.

Eser elementler (< 100 ppm) üç sınıfa ayrılabilirler:

- Gerekli eser elementler: Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
- Gerekli olmayan, tedavi amacıyla kullanılan eser elementler: Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt.
- Gerekli olmayan toksik elementler: Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te, Ti.

Gerekli eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [1]. Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini etkiler. Gerekli ve gerekli olmayan bütün eser elementlerin organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde istenmeyen etkilerinin olduğu belirtilmiştir [2]. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.1.1. Canlılardaki Kurşunun Kaynakları ve Etkisi

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla; besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip ve endüstride de en çok kullanılan metallere aittir. Endüstride çok kullanılmasının nedenleri arasında ise; erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması sayılabilir. Günümüzde Pb yayan kaynaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı),
- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi,
- İçme suyu şebeke boruları,
- Kalay kurşun alaşımlı kaplar,
- Gıda için kullanılan teneke kutularının lehimlenmesi,
- Pb temelli boyalar (1940' a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$),
- Seramik sır tabakası (SiO_2 ' e PbO katkı olarak).

Kurşunun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir [1]. Son zamanlarda Pb' nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir [3]. Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4].

Pb zehirlenmesinin belirtilerinden olan kansızlık, karın boşluğunda sancı, nöropati, verimsizlik ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir. Ağız yoluyla alınan Pb' nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda ise % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [2]. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır (% 1.3±0.8). Solunumla alınan Pb' nin ise % 30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb' nin % 99' u eritrositlerde % 1' i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kanın Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb' yi yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb' nin presental

bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb' nin % 99' dan fazla iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb' nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetdeki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P' nin normalden az alınması vücut dokularında Pb' nin alıkonulmasını artırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb' nin toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubuna göre 20 kat artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe' den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0.5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazmanın Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Kemiklerdeki Pb' nin hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Pb zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatı meydana gelmektedir. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb' nin merkezi sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır [5].

İnsan ve hayvanların metalleri alma kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için ppm düzeyinde toksik olan Pb' nin biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki ve sudaki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır [1, 6]. Dünya sağlık örgütünün (WHO) içme suyunda Pb için müsaade ettiği sınır değer ise 20 ppb olarak belirlenmiştir. Çeşitli doğal su örneklerinde tayin edilen Pb derişimleri ise Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Literatürde doğal sularda kurşun tayini için yapılan çalışmalar

Su türü	Önderiştirme Tekniği	Analitik metod	Pb ng mL ⁻¹	Kaynak
Deniz	Katı faz ekstraksiyonu-APDC/MIBK	ICP-MS	206.9	7
Deniz	Birlikte çöktürme -Cu-MBT	FAAS	13	8
Musluk			<1.08	
Kuyu			<1.08	
Musluk		DP-ASV	1.09	9
Göl			3.68	
Deniz (körfez)	Katı faz ekstraksiyonu -Chelex-100	ICP-AES	0.64-5.18	10
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2-DHP	FAAS	4.5-10.3	11
Musluk			10.5	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -chromosorb 108	FAAS	4.6	12
Nehir			3.7	
Musluk	Ekstraksiyon NaDDTC-CCl ₄	GFAAS	1.13	13
Nehir			1.44	
Göl			0.97	
Deniz			0.48	
Musluk	APDC-çöktürme	ICP-AES	0.072	14
Deniz			4.6-4.8	
Göl			ND	
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu –Aktif karbon	GFAAS	2.4-4.9	15
İçme	Katı faz ekstraksiyonu -polimerik mikrotanecik	GFAAS	ND	16
Musluk			ND	
Göl			0.82	
Deniz			0.77	
Açık deniz			0.78	
Baraj gölü	Katı faz ekstraksiyonu -polymeric sorbent	FAAS	1.80-2.05	17
Musluk			1.25-7.40	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -PAN/Amborsorb 563 resin	FAAS	BDL-21	18
Çeşitli doğal su örnekleri	Katı faz ekstraksiyonu-polimerik reçine	STAT-FAAS	0.9-6.7	19

2.1.2. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi

Nikelin alerjiye neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine olan ilgiyi arttırmıştır [20]. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990' da yayınlanan bir raporla [21] ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" aşağıdaki kararları vermiştir.

1) Nikel sülfat ve nikel sülfür bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.

2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.

3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bunu 70 ppb olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS' de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [9, 22]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metotlara büyük bir eğilim vardır. Daha önceki çalışmalarda, kupferron-Ni kompleksi aktif karbon üzerinde adsorplanarak sebze, meyve ve su örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştır [23-25]. Yetişkin bir insanın günde en az 2 lt su içtiği dikkate alındığında, suda toksik eser elementlerin tayinlerinin yapılmasının önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Litaretürde, doğal sularda nikel tayini için bulunan sonuçlar Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Literatürde doğal sularda nikel tayini için yapılan çalışmalar

Su Türü	Önderiştirme Tekniği	Ölçüm Tekniği	Ni, ng mL ⁻¹	Kaynaklar
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	3.1	26
Nehir			2.6-3.6	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	1.2	27
Nehir			73-112	
Taze	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	0.19-1.53	28
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	ICP-AES	0.96	29
Nehir			6.34	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD2	FAAS	0.74	30
Nehir			7.63	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	UV-Vis. Spect.	0.46-0.94	31
Kuyu			1.6	
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	GFAAS	5.1-19.3	32
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon (XAD-4)	FAAS	6.0-10.4 (5.9-11.0)	33
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	ICP-AES	3.1-4.25	34
Nehir			1.49-1.80	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	2.2-8.1	35
Delta	poli(N-izopropilakrilamit)	GFAAS	0.2-2.5	36
Nehir		ICP-MS	2.05	37
Mineral	Katı faz ekstraksiyonu-polivinil piroolidin	GFAAS	25	38
Deniz			43	
Deniz	Katı faz ekstraksiyonu -silikajel	ETAAS	2.34	39
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	5.19	40
Nehir			0.11	
Deniz			0.10	
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	2.87	41
Nehir			4.88	
Deniz			4.51	
Musluk	Bulutlanma noktası	UV	Not detected	42
Nehir			10.4	
Deniz			12.2	
Musluk		Voltometri	0.51-3.02	43
Musluk		Voltometri	0.37 (6.3 nM)	44
Nehir			0.48 (8.2 nM)	
Musluk		Voltometri	0.53 (8.9 nM)	45
Nehir			0.94 (16 nM)	
Elazığ musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	3.0±0.4	46
Üniversite suyu			3.0±0.3	
Keban musluk			3.0±0.4	
Karakaya barajı			4.0±0.5	
Mineral suyu			10.0±1.0	
Hazar gölü			12±1.0	
Çeşitli doğal su örnekleri	Katı faz ekstraksiyonu-PAR	FAAS	3-57	47

2.1.3. Canlılardaki Kadmiyumun Kaynakları ve Etkisi

Kadmiyum ilk defa 1817 yılında Almanya' da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve çakı ile kesilebilecek yumuşaklıkta olması nedeni ile metal endüstrisinde tercih edilmektedir. Endüstride kaynak ve lehim olarak, elektrikli kaplama işlerinde, çeşitli metallerle (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, cam sanayisinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (CdS sarı pigment olarak kullanılır), nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak, kuru bataryalarda katot olarak ve uçak sanayinin çeşitli kollarında kullanılmaktadır.

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı mesleki alım dışında en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu arttırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır. Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer rahatsızlıkları görülebilir ve hatta ileri vakalar ölümle dahi sonuçlanabilir. Yine soluma yoluyla alınan kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelerle birlikte solunum güçlüğü çekilmesine de neden olur.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında ayrıca; ishale, karın ağrılarına, ciddi kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA' da hasara ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır [48, 49]. Cd kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4]. Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [4]. Dünya sağlık

organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.3. Dünya sağlık organizasyonuna göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri

Element	70 kg lık bir insan için haftalık alınma sınırı (PTWI)	1988-93(WHO)
metil-Hg	231 µg geçici	32.9 µg/gün
Hg	350 µg geçici	50 µg/gün
Cd	350 µg geçici	49 µg/gün
As	1040 µg geçici	140 µg/gün
Pb	1750 µg geçici	250 µg/gün
Al	490 mg	70 mg/gün
Ni		350 µg/gün-TDI
Cr		50-200 µg/gün-RDA
Cu		2-4 mg/gün –ADI
Zn	1960 mg	17.5 mg/gün
Ca		800 mg/gün-RDA
Mg		300-350 mg/gün-RDA
Na		1100-3300 mg/gün-RDA

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

2.1.4. Canlılardaki Bakırın Kaynakları ve Etkisi

Bakır insan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olarak bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg' dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO₄) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı

çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [50].

Bakır vücutta ince bağırsakların st kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır. Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini arttırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır. Vcoda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyaı ile ilişkilidir. Genellikle vcoda giren bakırın %80-95' i atılır. Dünya sağlık rgtnn (WHO) içme suyunda Cu için müsaade ettiği sınır değer ise 1.3 ppm olarak belirlenmiştir. Litaretürde, doğal sularda bakır tayini için bulunan sonuçlar Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Literatürde doğal sularda bakır tayini için yapılan çalışmalar

Su türü	Önderiştirme Tekniği, pH aralığı	Analitik metod	Cu ng mL ⁻¹	Kaynak
Nehir	Amberlite XAD-2, pH=4-6	FAAS	26.4-43.9	11
Musluk			6.4	
Nehir	Aktif karbon, pH=6	GFAAS	0.7-3.4	15
Baraj			1.1-1.8	
Musluk	Amberlite XAD-2, pH=5-7	ICP-AES	8.32	29
Nehir (kirli)			72.32	
Musluk	Amberlite XAD-2, pH=5-7	FAAS	9.61	30
Nehir (kirli)			68.40	
Nehir	Amberlite XAD-4, pH=6	GFAAS	8.2-30.1	32
İçme suyu	Aktif karbon, pH=4-8	FAAS	10.3-22.0	35
Nehir	Poly (N-isopropyl acrylamide), pH=2-8	ICP-MS	2.23	37
Musluk	Amberlite XAD-7, pH=5-6	FAAS	5.3-18.0	51
Baraj gölü			4.1-17.0	
Nehir	Modified-naphthalene, pH=8-9	FAAS	6.8	52
Atık su			40.4	
Mineral			0.93-1.85	
Nehir	Aktif karbon, pH=5-6	FAAS	20.8-23.2	53
Nehir	Modified silica gel, pH=4-10	FAAS	5.10	54
Deniz	Polycarboxylic gel, pH=7-8	ETAAS	0.41-0.67	55
Mineral			0.93-1.85	
Deniz	Dowex anion-exchange resin, pH=9-12	EDXRF	5.0	56
Nehir	Amberlite XAD-4, pH=5-8	ICP-MS	10.58	57
Musluk			3.84	
Yeraltı suyu	Aktif karbon, pH=3-10	FAAS	5	58

2.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Eser metallerin analizi için, alevli atomik absorpsiyon (soğurma) spektroskopisi (AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik emisyon spektroskopisi, atomik flouresans spektroskopisi, grafit fırınlı atomik flouresans spektroskopisi kullanılabilir. Ancak alevsiz AAS' deki intereferens problemi ve diğer metodların gerek yatırım gerekse işletme yönünden pahalı olması nedeniyle, alevli AAS' ye olan rağbet devam etmektedir. Alevli AAS' deki duyarlık dezavantajı ise önderiştirme yöntemleriyle giderilebilmektedir.

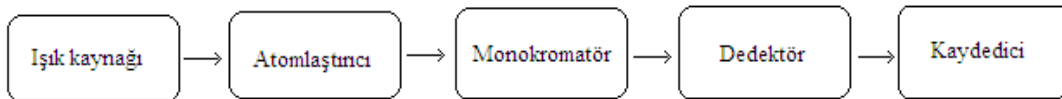
Bu çalışmada, geliştirilen önderiştirme tekniği alevli AAS ile birlikte kullanıldığından alevli AAS hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, doğal genişleme, Doppler ve basınç genişlemeleri gibi bazı yan etkileri bu pikleri genişletir.

2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

AAS' nin en önemli bileşenleri Şekil 2.1' de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



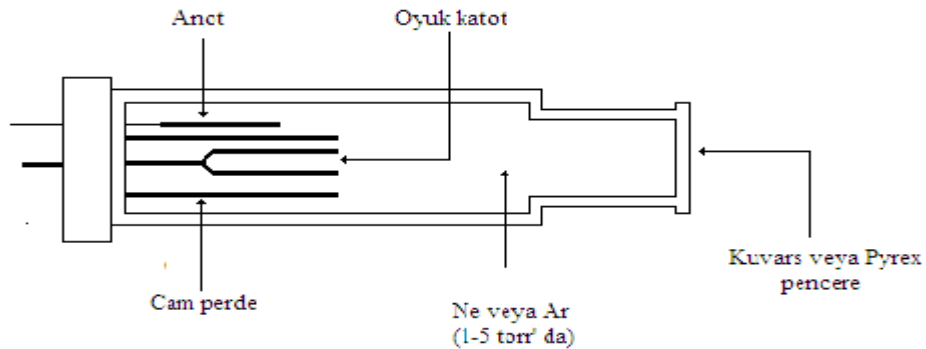
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır.

2.2.3.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en çok oyuk katot lambaları tercih edilir. Şekil 2.2' de gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti

Anot ile katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Daha sonra bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda (monokromatik) ışımaya yayarlar. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. Bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

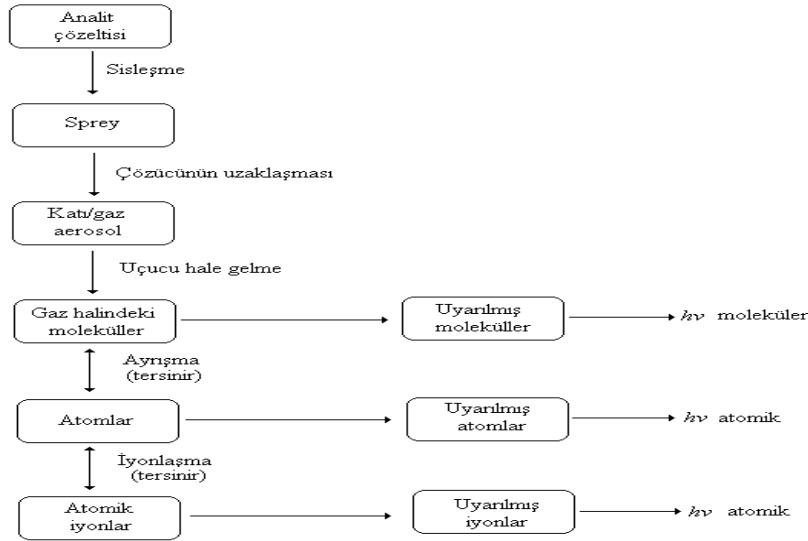
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS' de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5' e ayrılır:

- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

2.2.4.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirci yardımı ile püskürtülür.

Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.3’ de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.

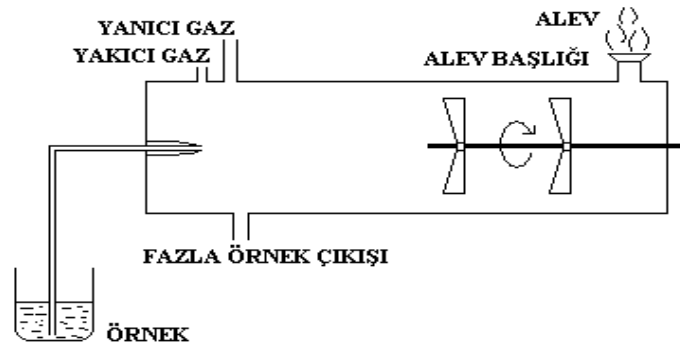


Şekil 2.3. AAS’ de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

Alevli AAS’ de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

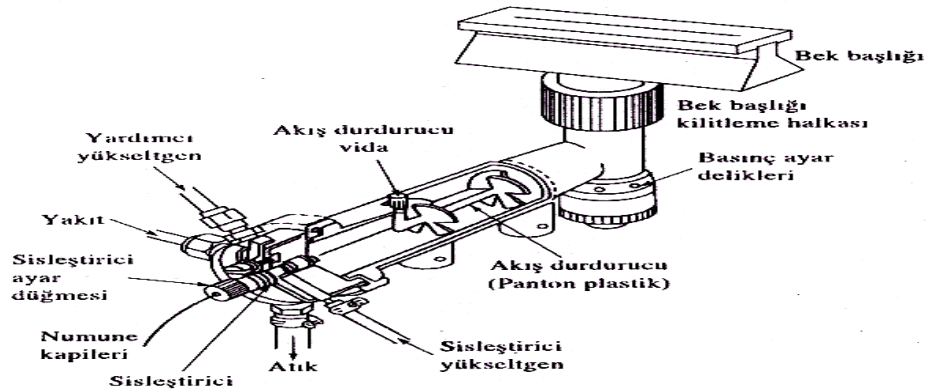
- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

Bunlardan önkariştırmalı yakıcılar son zamanlarda üretilen cihazlarda en çok kullanıldığından ön kariştırmalı yakıcılar aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır. Ön kariştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar alev taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 2.4' de ön kariştırmalı sistemin şeması görülmektedir.



Şekil 2.4. AAS' de Ön kariştırmalı yakıcı

Şekil 2.4' de görülen ön kariştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde kariştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 2.5' deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 2.5. AAS' de Laminar akışlı başlık

2.2.4.2. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitroz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Tablo 2.5’ de belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

Tablo 2.5. Alevin özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitroz oksit	2600-2800	285

2.2.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları, deneysel olarak her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun stokiometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için, yanıcının aşırısını içeren bir alev daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek

rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

2.2.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, bile emisyon spektrumu karmaşık elementler için bu ayırmayı sağlayabilir. AAS' de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder.

2.2.6. Dedektör

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Daha sonra dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizayını

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden, ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Birçok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine

ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole- görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdadır. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltilinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,
- Zemin Girişimleri,
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

2.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [59].

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

2.4.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alev birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [59, 60].

2.4.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını

alev içinden geçemez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 ' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 ' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri alev püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur. Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir.

2.4.4. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiliye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar. Fiziksel

engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

2.4.5. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltilerinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS' de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

2.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler

2.5.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 2.6' nin ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırılmalı atomik absorpsiyon spektrometrisinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.001-0.020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0.002-0.01 ng/ml' dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 2.6. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml)

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

2.5.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N-1}}$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

2.5.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

2.5.4. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalır % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS' de nicel analiz yapılırken;

- I. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,
- II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorpsiyonun doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorpsiyon ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorpsiyon ölçümleridir.

2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matrisi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin

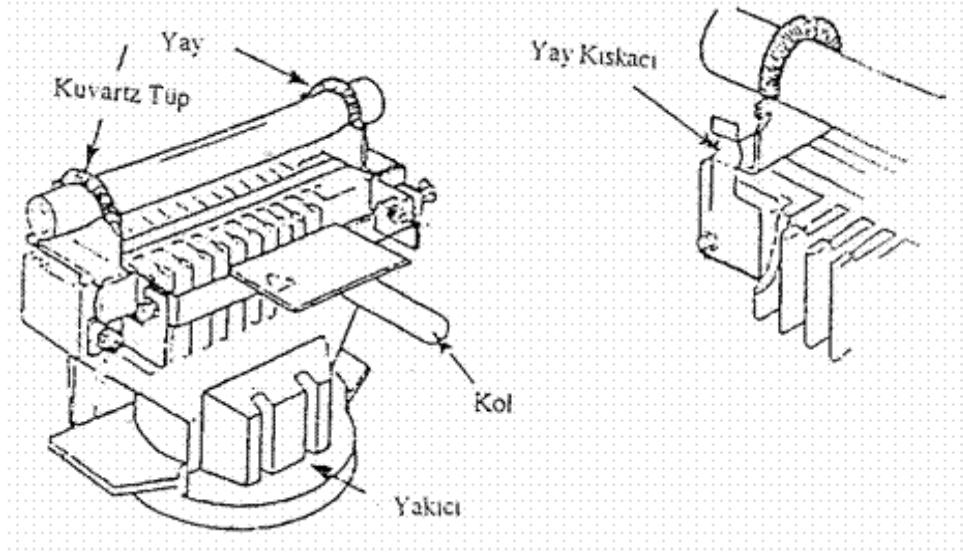
kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır [61].

2.7. Atom tutucu yarıklı tüp (Sloted Tube Atom Trap) - STAT

Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikleri kullanmak mümkündür. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan STAT' ın kullanımı ile de duyarlılığın önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir [62]. Kuvarsın yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kuvars tüplerin bu amaçla kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Alevli AAS' de aspire edilen çözeltilerin sadece %10' unun alev ortamına taşınması ve atomların ışık yolundan hızla ayrılmaları duyarlılığı olumsuz etkileyen 2 önemli faktördür.

Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları STAT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlılıklarının arttırılabileceği belirtilmiştir [62-68]. Bu çalışmaları Matusiewicz [62] yakın zamanda incelemiştir. Şekil 2.6' de gösterilen STAT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 50 mm giriş yarıklı ve daha kısa çıkış yarıklı kuvars bir tüptür. STAT standart başlık üzerine yerleştirilerek kullanılır ve bu şekilde tüpün kullanılmadığı zamanlarda ışık yolundan ve alevden uzaklaştırılması mümkündür.



Şekil 2.6. AAS atomlaştırıcısına monte edilmiş atom tutucu yarıklı tüp (STAT)

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi: Tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alev üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir. Tablo 2.7' de alev AAS ile STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın STAT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

Duyarlılıktaki artışa bağlı ve ilave olarak STAT' ın diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

- 1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır (Serumda Cu/Zn).
- 2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 3- Hızlıdır-Saatte 300 numuneden fazla analiz yapılabilir.
- 4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur.

Tablo 2.7. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlilik Karşılaştırılması [69].

Element	Alev Çeşidi	STAT _a Duy,	Alev AAS Duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0,06	0,30	x5,0
Se	Ar/H ₂	0,08	0,26	x3,3
Sn	Hava/H ₂	0,10	0,35	x3,5
Cd	Hava/C ₂ H ₂	0,004	0,010	x2,5
Cu	Hava/C ₂ H ₂	0,015	0,035	x2,3
Pb	Hava/C ₂ H ₂	0,03	0,10	x3,3
Hg	Hava/C ₂ H ₂	0,50	2,30	x4,6
Pt	Hava/C ₂ H ₂	0,9	1,2	x1,3
Au	Hava/C ₂ H ₂	0,05	0,12	x2,4
Ag	Hava/C ₂ H ₂	0,011	0,030	x2,7
Tl	Hava/C ₂ H ₂	0,10	0,28	x2,8
Te	Hava/C ₂ H ₂	0,08	0,20	x2,5

a: Duyarlilik 0,0044 absorbans veren element (analyte) derişimidir.

2.8. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)' nin Kullanılması

Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliğı gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliğı SEM' i araştırma ve incelemelerde çok kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. İncelenen numunelerin özellikleri daha kesin, daha ayrıntılı ve daha kısa sürede ortaya çıkmıştır.

İnsan gözünün ayırım gücü ince ayrıntıları görme olanağı sağlamada zayıftır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan, ışık yollarını merceklerle değiştirerek daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan aygıtlar geliştirilmiştir. Elektron–optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış tarama elektron mikroskobu (SEM) bu amaca hizmet eden aygıtlardan biridir. SEM' de numunenin uyarılması için elektron demeti kullanılır. Uyarılma sonucu çıkan sinyallerin algılanması ile görüntü oluşturulur. Geri saçılan elektronlar, numunenin değişik bölgelerindeki bileşim farkını yansıtır.

2.8.1. SEM' de Görüntü Teknikleri

SEM' de görüntü oluşturma örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansması ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar [70].

Tarama işlemi: Bir elektron demeti numune odasına girdiğinde numune yüzeyine tek bir noktada çarpar. Bu çarpma sonucunda ikincil, geri saçılan ve soğurulmuş elektronlar ile kaydedilebilir sinyaller ortaya çıkar. Elde edilen sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile bu tek noktanın topoğrafisi, bileşimi gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskopunda büyültme tarama bobinleri ile yapılır.

Kontrast: Herhangi bir görüntüde bir nesnenin bulunup bulunmadığını, eğer bulunuyorsa özelliklerini belirleyebilmek için nesneden algılanan sinyallerde farklılıklar oluşur. Buna kontrast denir. Bir bileşim görüntüsünde atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahiptir.

Görüntü kalitesi: Görüntü kalitesini etkileyen en önemli faktör algılayıcılara ulaşan sinyalin kalitesidir. Görüntü belirginliğinin bozulması, görüntü sinyalleri üzerine düşen gürültü nedeniyledir. Gürültü aslında yetersiz görüntü sinyallerinin her tarama periyodunda değişmesi ve oynamasıdır.

3. ÖNDERİŞTİRME (ZENGİNLEŞTİRME)

Önderiştirme, büyük hacimdeki örneklerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok küçük derişimlerde bulunan bileşenlerin daha küçük hacme büyük bir verimle alınarak ölçülebilecek yüksek derişimlere çıkarılması işlemine denir.

Önderiştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orjinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

3.1. Eser Verim

Eser verimi,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^0}} \cdot 100 \quad [1]$$

şeklinde verilir.

R_T eser verimi, Q_T önderiştirmeden sonraki, Q_{T^0} önderiştirmeden önceki eser element miktarıdır.

Genellikle eser verimi % 100' den daha düşüktür. Çünkü çözme ve önderiştirme basamakları sırasında buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışmada bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi örnekteki derişim seviyesine bağlıdır. Genellikle düşük derişimlerde daha çok kayıp tehlikesi söz konusudur.

Çoğu inorganik eser element analizlerinde % 95' ten veya en azından % 90' dan dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik iyi ise, daha küçük eser verimleri de güvenilerek kullanılabilir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değişken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada önderiştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğin büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem

izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaştırma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğin uygulanabilirliğindeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. Katı örneklerden eser elementlerin solvent ekstraksiyonuyla ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır. Standart ekleme yöntemi de bu amaçla kullanılabilir.

3.2. Önderiştirme Faktörü

Eser elementlerin önderiştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^0/Q_M^0}$$

eşitliği ile verilir. F, önderiştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_T^0 ve Q_T sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Önderiştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 ' ten daha büyük önderiştirme faktörleri bazı önderiştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 lük önderiştirme faktörü yeterlidir.

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Özellikle analitin kompleksinin elde edilmesinde kullanılan ligandların ortamdaki türlerinin konsantrasyonu ortamın asitliğine bağlı olduğundan pH' ın belirlenmesi önemlidir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özel yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

3.4. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı,

1. Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
2. Analizlenen eser elementlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Genellikle 0.1-10 g' lık katı örnekler veya 10-100 mL' lik sıvı örnekler ppb veya ppb' den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınır. pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına önderiştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür.

Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Önderiştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur.

Ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalıdır ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilir.

3.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri

Teknoloji ve tıptaki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg düzeyindeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu düzeydeki konsantrasyonları tayin edecek enstrümental metodlar hem yaygın olmadıklarından hem de çoğu durumda matriks (ilgilenilen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşiklerinin girişimleri nedeniyle uzaklaştırılmaları gerektiğinden önderiştirme ve ayırma metodları bu amaçla önem kazanmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan yöntemler şöyle özetlenebilir:

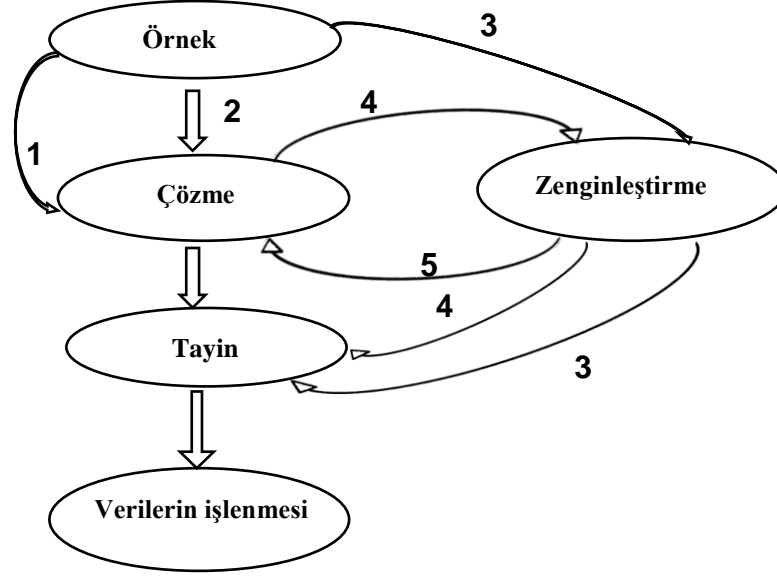
1. Buharlaştırma ile önderiştirme
 - a) Eser elementlerin çözeltilen buharlaştırılması
 - b) Matriksin çözeltilen buharlaştırılması
2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
3. Seçici çözme
 - a) Matriksin seçici çözülmesi
 - b) Eser elementlerin seçici çözülmesi
4. Çöktürme
 - a) Matriksin çöktürülmesi
 - b) Eser elementlerin çöktürülmesi
5. Elektrokimyasal çözme ve toplama
6. Adsorpsiyon, iyon değişim ve sıvı kromatografisi
7. Flotasyon (yüzdürme)
8. Dondurma ve bölgesel eritme.

Günümüzde ng/g ve hatta pg/g seviyesindeki eser elementler dahi çok sayıda zor problemleri içermesine rağmen uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir.

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya çözeltilenin yoğunluğu 1.0 gr/mL ise mg/L), ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$ veya $\mu\text{g}/\text{L}$), ppt (ng/kg veya ng/L)' dir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonrada ya direkt veya önderiştirme işleminden sonra tayin yapılır. Bu işlemler Şekil 3.1' deki şemada gösterilmiştir.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin minimum seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir.



Şekil 3.1. Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler (interferanslar) analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm' nin altındaki konsantrasyon seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direkt uygulanmaları zor veya imkânsızdır, bu nedenle genellikle kullanılmaz. Çünkü

1. Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
3. Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
4. İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
5. Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
6. Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu direkt tayin için uygun olmayabilir.

3.5.1. Katı Faz Ekstarksiyonu ile Önderiştirme

Analiz edilecek bileşenin büyük hacimdeki bir çözelti ortamından bir katı faz ortamına ekstrakte edilmesi ve daha sonra daha küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınması, katı faz ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsopsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad [5]$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der walls adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise, bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleri ile karşılaştırılması Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri [71].

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı, adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der waals kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvvetleri
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplama ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

3.5.1.1. Aktif Karbon ile Önderiştirme

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970' li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemekte ise de bazı araştırmacılar, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendığı sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir [72]. Ayrıca, aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde olduğu açıklanmıştır [73]. Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisindeki çeşitli eser elementler 50-100 mg civarındaki aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır (elue edilir). Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g' in altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikte %95' lik geri kazanma oranı ve 10^3 - 10^4 lük önderiştirme faktörü başarılabılır. Aktif karbon kullanılmadan önce

12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla (1/3 HNO₃/HCl) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Cu, Co, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde metal potasyum ksenat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin edilmiştir [74].

Bitki örnekleri ve diğer biyolojik örneklerdeki [75] vanadyum, aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra FAAS ile tayin edilmiştir. Bazı meyve-sebze örneklerinde Cd, Pb, Co, Mn, Al, ve Ni' nin değişik kelatlayıcı reaktifler ile kompleksleri oluşturulup aktif karbon üzerinde önderiştirme yapıldıktan sonra FAAS ile söz konusu elementlerin tayini yapılmıştır [76-78].

Ramat örneklerinden altının geri kazanılması için altın-tiyöüre kompleksi aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra FAAS ile altın tayini yapılmıştır [24]. Tablo 3.2' de aktif karbonun üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu verilmiştir.

Tablo 3.2. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu [71].

Matriks	Eser Element	Kelat	Tayin Tekniği
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Ti	Ditiyofosforik asit, 0,0-Dietilester	AAS
Su	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Hg	-	AAS
Su	20 Element	-	AAS
Alkali ve toprak	An, Bi, Cd, Co, Cu, Fe	DDTC	AAS
Alkali tuzları	In, Ni, Pb, Tl, Zn		
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizon	AAS
Deniz suyu	U	L-Askorbik Asit	NAA
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS
Kayısı	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC+Kupferron	AAS
Su	Mg	OH-	Spekt.
Kirli su	Organik bileşikler	-	-
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS
Sebze	V	Oksin	FAAS

3.5.1.2. Çözültiden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözültiden çözülmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin moleköl ağırlığı büyödükçe adsorpsiyon artacağından, moleköl ağırlığı büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük moleköl ağırlıklı çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.

Organik bileşenlerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlık, yapı ve moleköl ağırlığıdır. Yüksek polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Yüksek moleköl ağırlıklı bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük moleköl için daha büyüktür ve büyük moleküller daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan moleköl boyutunun, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Çözültiden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin olur. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına neden olur [74].

3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu İlgili Literatür Çalışmaları

Malcı ve arkadaşları (2005), seçici ekstraksiyon ve önderiştirme yöntemlerini uygulayarak örneklerde Pb, Cd, Hg ve Cr tayini yapmışlardır. Çalışılan elementlerde önderiştirme faktörü 500 kat ve verimler % 92 - % 106 arasında bulunmuştur. Elementlerin desorpsiyonu için 0.8 M tiyoüre içeren 3 M'lık HCl kullanılmıştır ve desorpsiyon oranı % 96' dan büyük bulunmuştur. Kurşunun, analiz edilen içme suyunda ve musluk suyunda tayin sınırının altında deniz suyunda ise 0.77 ppb olduğu bulunmuştur [16].

Narin ve Soylak (2003), PAN ve Amborsorb 563 reçinesini sulu örneklerde Cu, Ni, Cd, Pb, Cr ve Co'ın katı faz ekstraktörü olarak kullanmışlardır. pH, örnek hacmi, matriks etkisi de ayrıca araştırılmıştır. Bağlı standart sapmalar genel olarak % 10' dan küçük, gözlenebilme sınırları 0.21-1.4 ppb arasında bulunmuştur. Ayrıca yöntem standart referans maddelere uygulanmıştır. Musluk sularındaki Pb derişimi <DL-21 ppb, Ni 1.8-4.2 ppb, şişe mineral sularda Pb 2.8-20 ppb, Ni ise 1.6-9.4 ppb arasında bulunmuştur [18].

Yaman ve İnce (2006), mineral sularda nikeli önderiştirerek FAAS ile analiz etmişlerdir. PAR ve XAD-7' nin kullanıldığı önderiştirme yönteminde verim % 90' nın üzerinde, bağlı standart sapmalar ise % 11 ve örneklerdeki nikel derişimi 2.04-21.03 ppb aralığında bulunmuştur [46].

Kaya ve arkadaşları (2008), aktif karbon ve PAR kullanarak su örneklerinde ultraeser düzeyde bulunan nikeli önderiştirerek AAS ile analiz etmişlerdir. pH 4.5±0.2, aktif karbon miktarı 125 mg, PAR miktarı 20 ml ve karıştırma süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir. Optimize elden metodun su örneklerine uygulanması sonucu musluk sularındaki Ni derişimi 3.0-14 ppb, baraj sularında 3.0-4.0 ppb, mineral sularda 10 ppb, kirlenmiş nehir suyunda 57 ppb bulunurken kirlenmemiş nehir suyunda 9 ppb, göl suyunda ise 12 ppb olarak bulunmuştur [47].

Ghadi ve arkadaşları (2008), katı faz ekstraksiyonu için modifiye edilmiş aktif karbonun değişik ligandlarla kullanıldığı çalışmada kurşun ve bakır alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Kurşun ve bakırın geri kazanımını etkileyen çeşitli faktörler araştırılmıştır. Doğal su, toprak ve kan örneklerine uygulanan yöntemde verimler % 95' ten daha büyük bulunmuştur [53].

Lin ve arkadaşları (2008), Pb, Cd, Cu ve Ni' nin zenginleştirildiği bir çalışmada matriksin sorpsiyon kapasitesi Pb, Cd, Cu ve Ni için sırasıyla 12.63, 6.09, 15.38, 4.62 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada yapay sularda Pb 9.68 ppb, Cu 9.75 ppb, Cd

9.54 ppb, Ni 9.60 ppb, nehir suyunda ise Pb 8.56 ppb, Cu 5.10 ppb, Cd tayin sınırının altında, Ni 4.20 ppb bulunmuştur [54].

Dakova ve arkadaşları (2009), Cd, Co, Cu, Ni, Fe ve Pb gibi eser elementlerin deniz suyunda ve doğal sularda tayini için basit ve duyarlı bir metod geliştirmişlerdir. Analizlerde elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. pH' ın etkisi, akış hızı, elüent konsantrasyonunun eser elementlerin sorpsiyon derecesine etkisi araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans maddelerle kontrol edilmiştir [55].

Rajesh ve Manikandan (2008), ise amberlite XAD-1180 kolonu üzerinde Pb' nin difeniltiyokarbazon kompleksinin önderiştirilmesi sonrasında spektrofotometrik tayini yapılmıştır. Oluşan kompleks bazik ortamda kararlı olduğu için pH 8-9.5 arasında çalışılmış ve 9-9.5 arasındaki pH' da verim % 95' ten büyük olduğu için 9-9.5 uygun pH olarak seçilmiştir. Örnek hacmi 250 mL, Pb (II)-difeniltiyokarbazon kopleksinin amberlite XAD-1180 kolonundan akış hızı ise 2 ml/dk olarak belirlenmiştir [79].

Yebra ve arkadaşları (2002), deniz suyunda Cu tayini için PAR ligandını amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak kolon çalışmışlardır [80].

Ferreira ve arkadaşları (2000) biyolojik standart referans maddelerde Cu tayini için amberlite XAD-2 adsorbanını kalmagit ligandıyla beraber kullanmışlardır. Online önderiştirme yapmışlardır [81].

Tewari ve Singh (2000), nehir suyunda çoklu metal tayini amacıyla pH=4.5-7.0 aralığında ksilenol sarısı ligandıyla amberlite XAD-7' yi birlikte kullanmışlardır. Elüsyon çözeltisi olarak 2 M HCl çözeltisi kullanmışlardır [82].

Saxena ve Singh (1997), musluk suyunda Zn, Cd, Pb, Ni tayini için 4 M HNO₃ veya 4 M HCl elüsyon şartlarında pyrocathocol viyole ligandını amberlite XAD-2 ile birlikte kullanmışlardır. Bu amaçla pH= 5.5-7.4 aralığına ayarlanmıştır [83].

Ramesh ve arkadaşları (2002), Cd, Cu, Mn, Ni ve Zn tayini için tuzlu deniz suyunda pH= 3-7 arasında ditiyokarbamat ligandını Amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak ICP-AES ile tayin etmişler [84].

Yaman ve arkadaşları (1998), yaptıkları başka bir çalışmada ise süt ve meyve sularındaki alüminyum ve kurşunu birlikte önderiştirmişlerdir. Önderiştirmede aktif karbon adsorbanı, kupferron ise ligand olarak kullanılmışlardır. pH, kupferron miktarı, aktif karbon miktarı, karıştırma süresi gibi önderiştirmeyi etkileyen parametreler araştırmışlardır [85].

4. MATERYAL-METOD

4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada ATI-UNICAM 929 AAS cihazı tekli UNICAM oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer malzemeler şunlardır:

- a- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
- b- pH metre (SCHOTT LabStar pH)
- c- Etüv (M 6040 P Hot Air Sterilizer Laboratoryovan)
- d- Elektronik terazi (Gec-Avery)
- e- Santrifüj (NF 200 Nüve)
- f- Saf Su Cihazı (Milipore Direct-Q)
- g- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni, cam malzeme v.s.

4.2. Ölçümlerle ilgili deneysel parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [86].

Element	Cd	Pb	Cu	Ni
Dalga Boyu (nm)	228.8	217.0	324.8	232.0
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Asetilen Akış Oranı (L/min)	0.5	0.5	0.5	0.5
Hava Akış Oranı (L/min)	4	4	4	4
Ortalama Uygulanan Akım Şiddeti (mA)	4	7.5	3	7.5
Yarık Uzunluğu(nm)	0.5	0.5	0.5	0.2
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum lambası

4.3. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik çözeltiler hazırlandı.

4.3.1. Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

Pb stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Pb standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı

Ni stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Ni standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Cu stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cu standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Cd stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cd standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

4.3.2. Tampon Çözeltilerinin (pH 2-6.0) Hazırlanması

3.15 gr sitrik asit 30 ml 1 M NaOH içerisinde çözülerek saf su ile hacmi 150 ml' ye tamamlandı. Hazırlanan 0.1 M sodyumsitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile belirli oranlarda karıştırılarak farklı pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 4.2' de 0.1 M sodyum sitrat ve 0.1 M HCl' nin farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltiler verilmiştir. Tablo 4.3' te 0.1 M sodyum sitrat ve 0.1 M NaOH' in farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltilerin pH' ı verilmiştir.

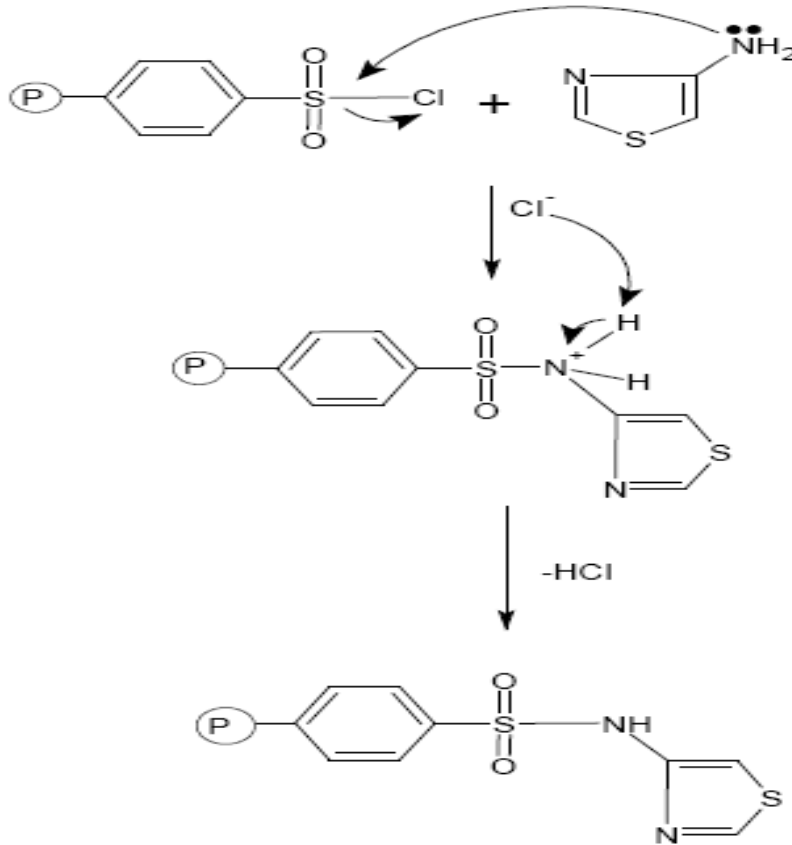
Tablo 4.2. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması

pH	0.1 M sodyum sitrat (ml)	0.1 M HCl (ml)
1.50	2.0	8.0
2.00	3.0	7.0
3.00	4.0	6.0
3.5	5.3	4.7
4.00	6.0	4.0
4.80	1.1	8.9

Tablo 4.3. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması

pH	0.1M sodyum sitrat (ml)	0.1 M NaOH (ml)
5.10	8	2
5.20	7	3
5.50	6	4

4.4. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması



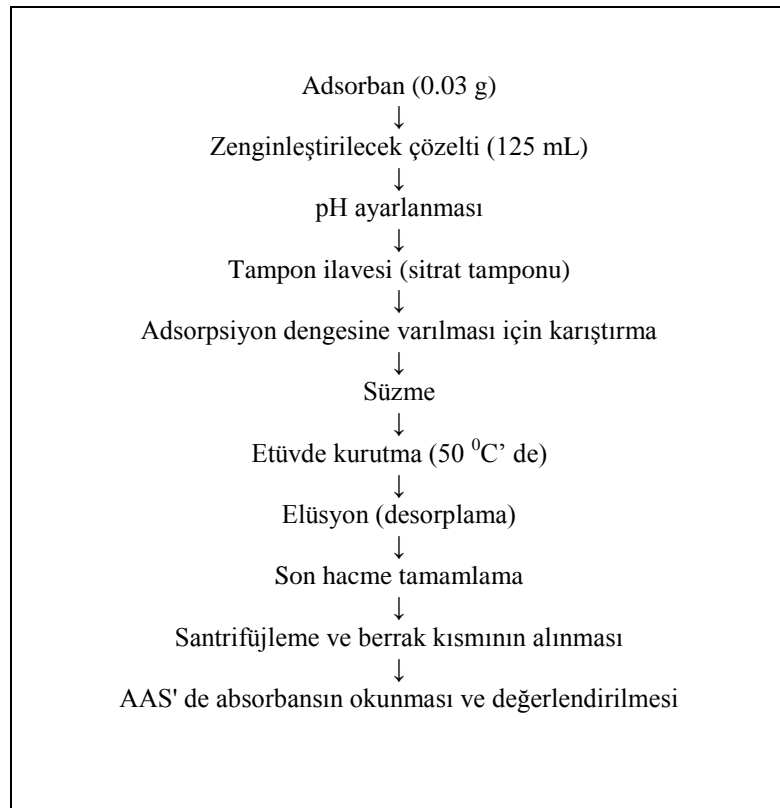
Şekil 4.1. Önderiştirmede kullanılan polimerik reçinenin mekanizması

Bu çalışmada, katı faz aracı olarak klorosülfolanmış aminotiyazol polistiren reçinesi kullanıldı. Modifiye edilmiş bu reçine İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. B. Filiz Şenkal tarafından sentezlendi. Senteze ilişkin reaksiyon mekanizması Şekil 4.1' de verilmiştir. Reçine üzerinde Pb, Cd, Ni ve Cu kanyonlarını

maksimum verimle adsorplayarak ekstrakte edecek şartlar optimize edildi. Bu amaçla pH, karıştırma süresi, tampon miktarı gibi parametreler çalışıldı. Bu amaçla, önderiştirmeden sonra ölçüm basamağında 0.25-2 ppm aralığında Pb, 0.05-1 ppm aralığında Cd, 0.1-1 ppm Cu ve 0.2-2 ppm aralığında Ni içerecek şekilde ppb düzeyinde model çözeltiler hazırlandı. Model çözeltilere çalışılan doğal su örneğini temsil edecek şekilde 100 ppm Ca, 25 ppm Mg, 0.5 ppm Fe, Zn ve Al çözeltileri eklendi. Bundan sonraki bütün optimizasyon çalışmasında bu metal çözeltileri model çözelti olarak kullanıldı.

4.4.1. Önderiştirme İşlemi

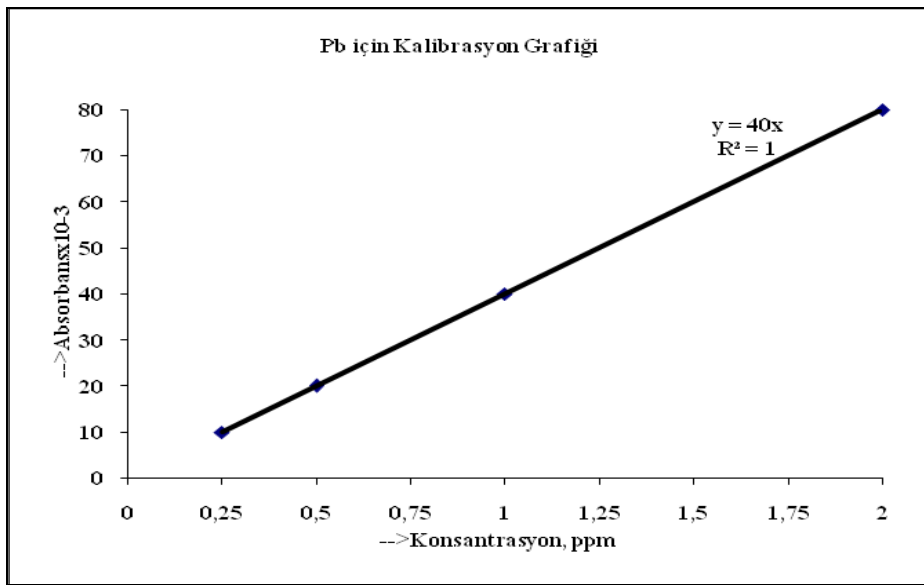
İçerisinde 4 ppb Cd, 12 ppb Cu, 20 ppb Pb, 40 ppb Ni katyonlarını içeren 125 ml' lik çözeltiler hazırlandı. Pb, Cd, Ni ve Cu katyonlarını içeren 125 ml' lik çözeltilerin pH' ları seyreltik NaOH ve seyreltik HCl kullanılarak pH 2-6 aralığında istenilen değere ayarlandı ve 15 ml' lik tampon çözelti ilave edildi. Farklı pH' larda 30 dakika süreyle önderiştirme işlemi uygulandı. Bu işlem basamakları Şekil 4.2' de verilmiştir.



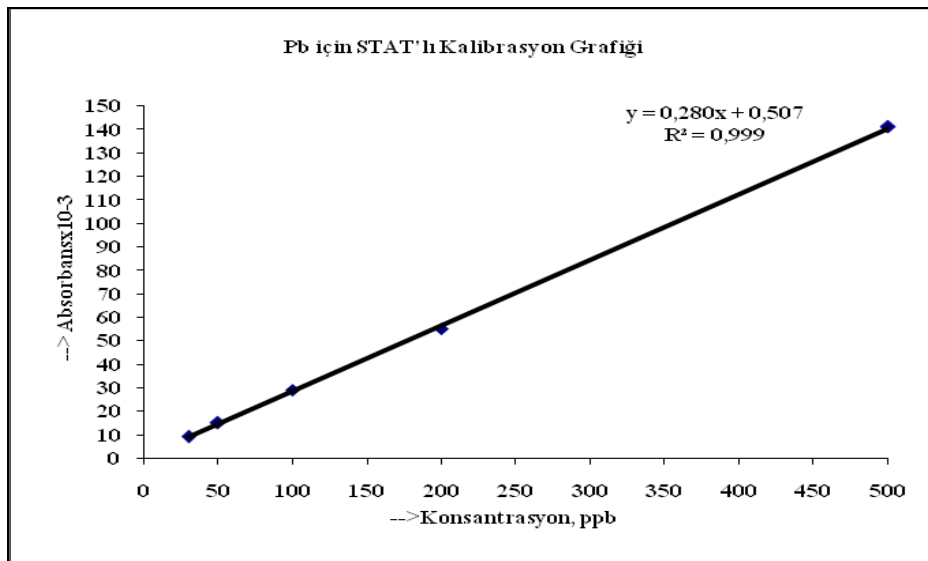
Şekil 4.2. Önderiştirme işlem basamakları

4.5. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

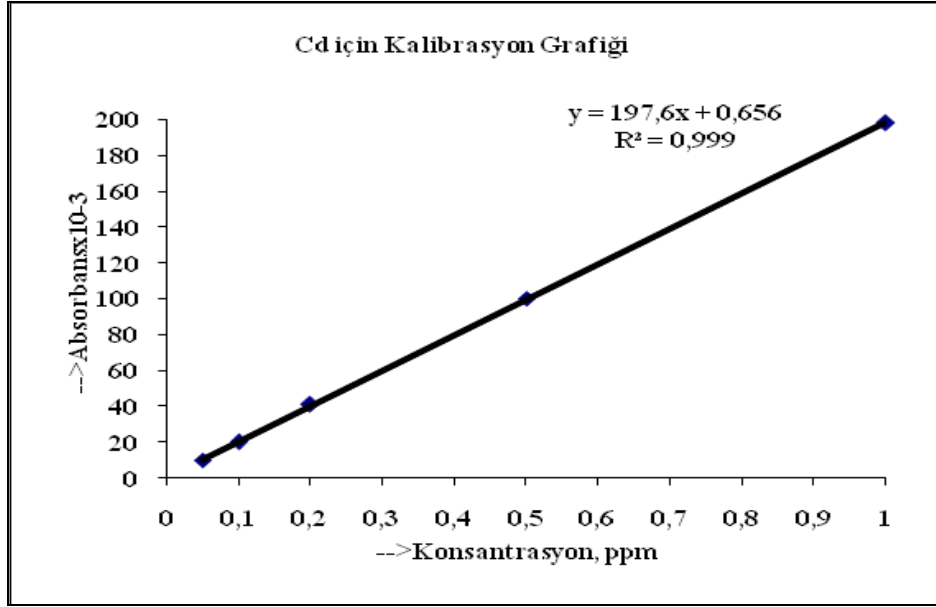
AAS ile direk ve STAT' lı ölçümler yapılarak çalışılan Pb, Cd, Ni ve Cu elementlerinin bölüm 4.4' de belirtildiği gibi belirlenen konsantrasyon aralığındaki standart model çözeltilerden yararlanılarak Şekil 4.3-4.8' de verilen kalibrasyon grafikleri elde edildi. Daha önceki çalışmalara benzer olarak [47, 87] STAT' lı AAS ile okumalarda Pb için duyarlılığın 7 kat, Cd için duyarlılığın 13 kat artığı görüldü. Cu için ise STAT kullanılmadan ölçümler yapıldı.



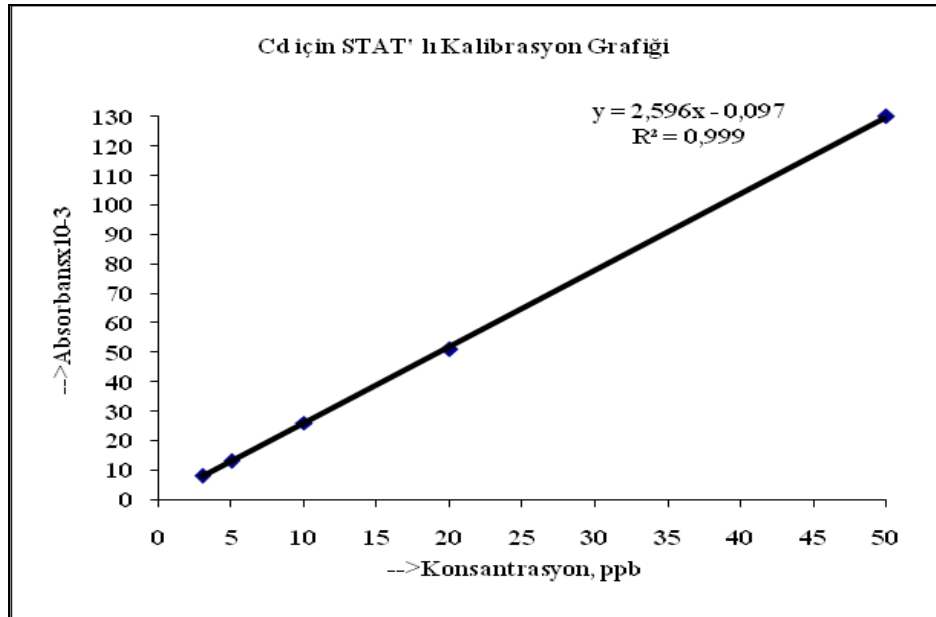
Şekil 4.3. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği



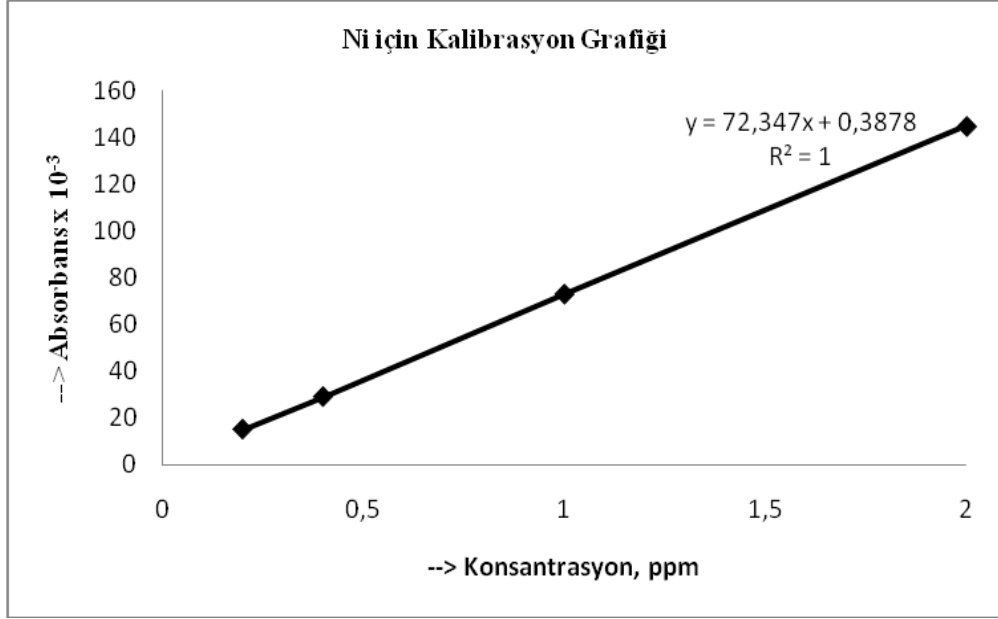
Şekil 4.4. STAT-AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği



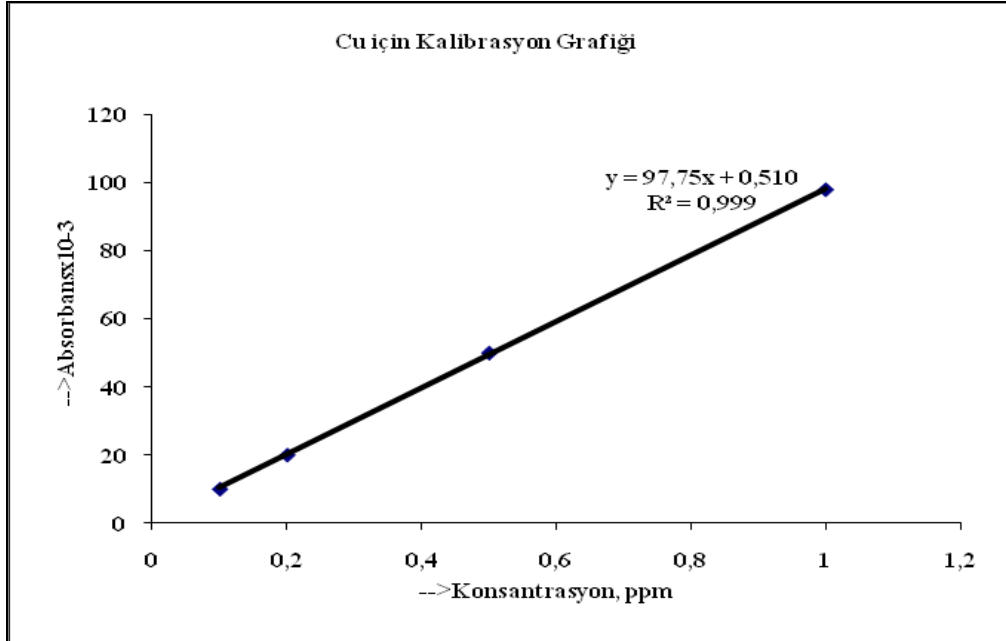
Şekil 4.5. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. STAT-AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. AAS ile Ni için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.8. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği

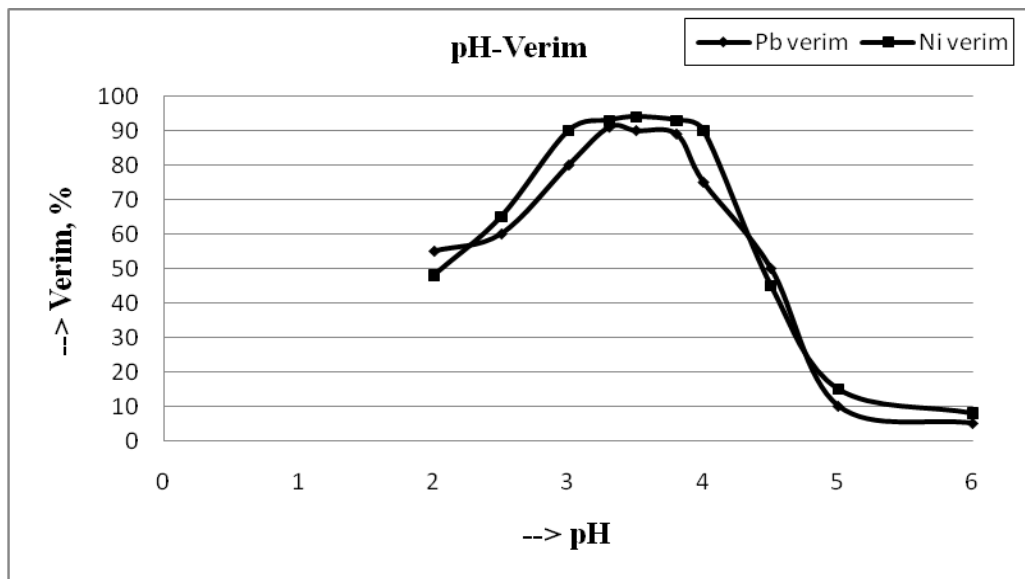
4.6. Örneklerin Temini

Bu çalışmada Elazığ çevresinde bulunan nehir, göl, baraj ve içme suları temin edilerek, geliştirilen metod bu örneklere uygulandı.

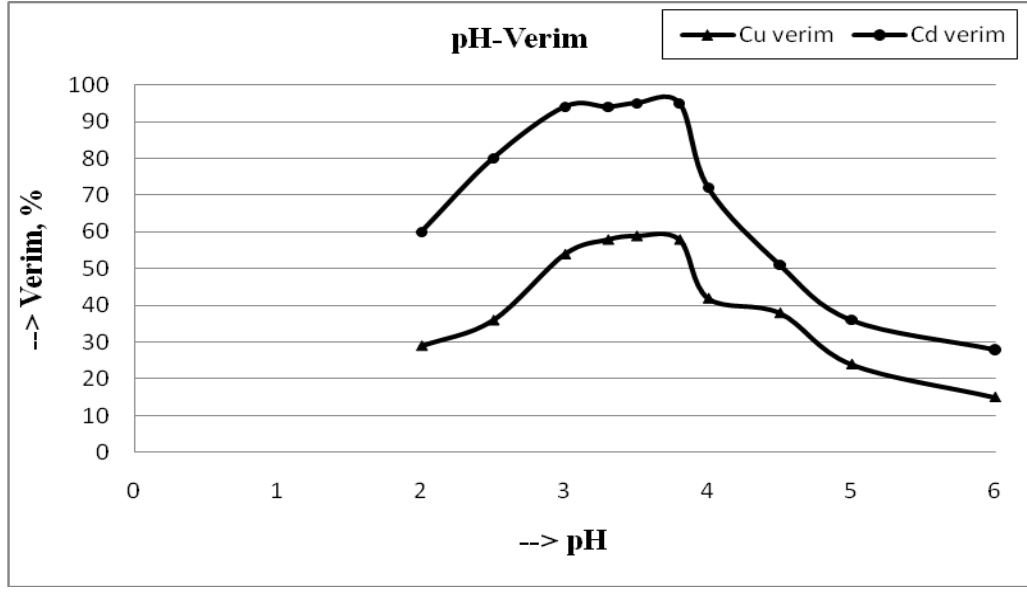
4.7. Deney Sonuçları

4.7.1. pH Aralığının Belirlenmesi

Uygun pH aralığının belirlenmesi için kullanılan klorosülfonlanmış polistiren reçine ile aminotiyazol fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen modifiye reçine üzerine 75 ml 20 ppb Pb, 40 ppb Ni, 12 ppb Cu ve 4 ppb Cd içeren model çözeltiler eklendi. Çözeltilerin pH' ları seyreltik NaOH ve seyreltik HCl ile istenilen değerlere (2-6 aralığında) ayarlandı. Şekil 4.2' deki önderiştirme işlemi basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen berrak çözeltilerde Cu, Cd, Ni ve Pb tayinleri AAS' de yapıldı. Okunan absorbans değerleri Şekil 4.3 - 4.8' teki kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürüldü. Böylece bulunan değerlerden % verim hesaplandı. Daha sonra pH' a karşı % verim grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve 4.10' da verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak en uygun pH' nın 3-4 arasında olduğu gözlemlendi. Bundan sonraki çalışmalarda pH 3.5 ± 0.1 olacak şekilde ayarlandı..



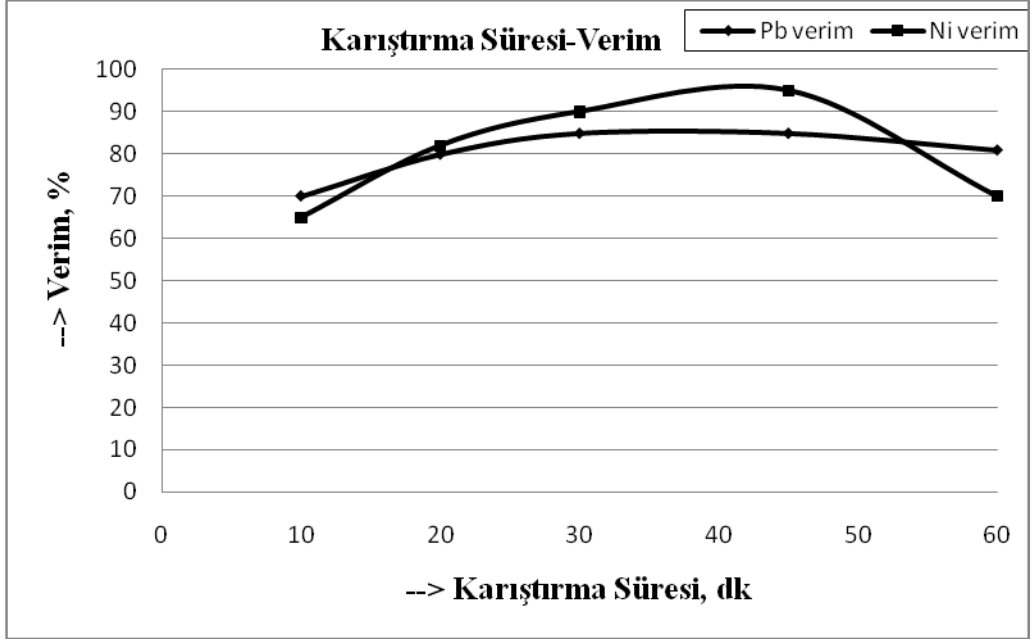
Şekil 4.9. Pb ve Ni için en uygun pH aralığının belirlenmesi



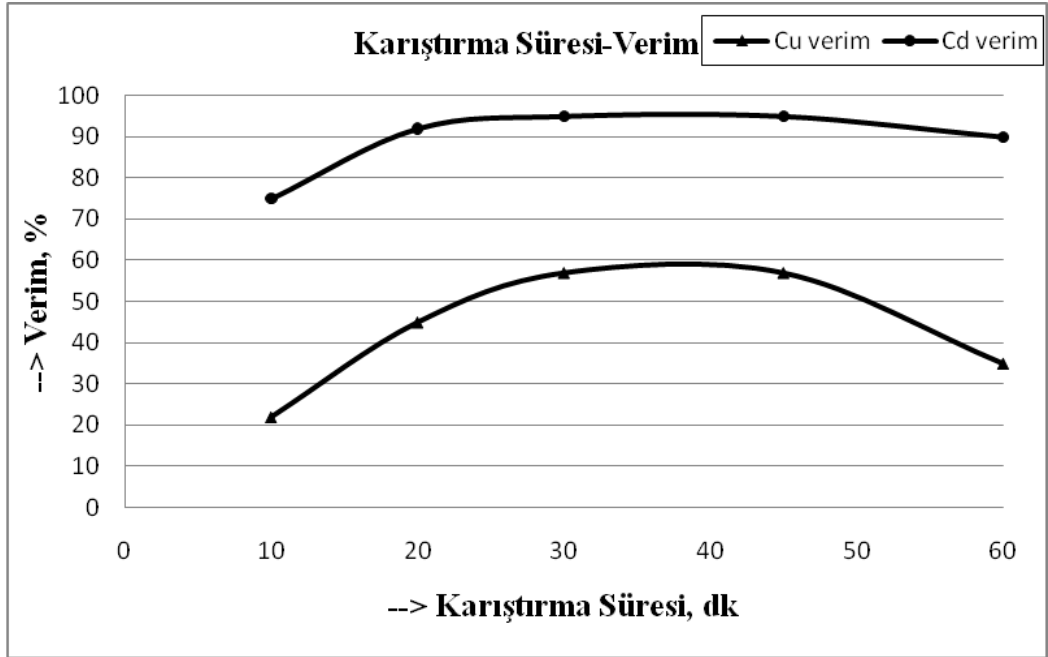
Şekil 4.10. Cu ve Cd için en uygun pH aralığının belirlenmesi

4.7.2. Karıştırma Süresinin Belirlenmesi

Uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için kullanılan klorosülfonlanmış polistiren reçine ile aminotiyazol fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen modifiye reçine üzerine 75 ml 20 ppb Pb, 40 ppb Ni, 12 ppb Cu ve 4 ppb Cd içeren model çözeltiler eklendi. Şekil 4.2' deki önderiştirme işlemi basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen berrak çözeltilerde Cu, Cd, Ni ve Pb tayinleri AAS' de yapıldı. Okunan absorbans değerleri Şekil 4.3-4.8' teki kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürüldü. Böylece bulunan değerlerden % verim hesaplandı. Daha sonra karıştırma süresine karşı % verim grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 ve 4.12' de verilmiştir. Bu veriler ışığında en iyi karıştırma süresinin 30 dk olduğuna karar verildi.



Şekil 4.11. Pb ve Ni için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi



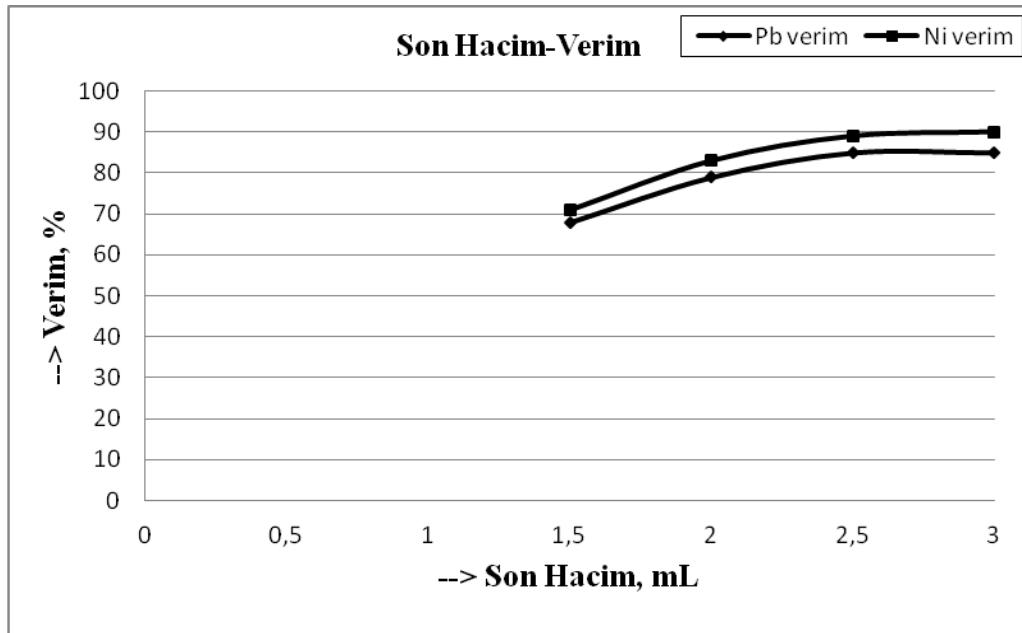
Şekil 4.12. Cu ve Cd için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi

4.7.3. Örnek Hacminin Belirlenmesi

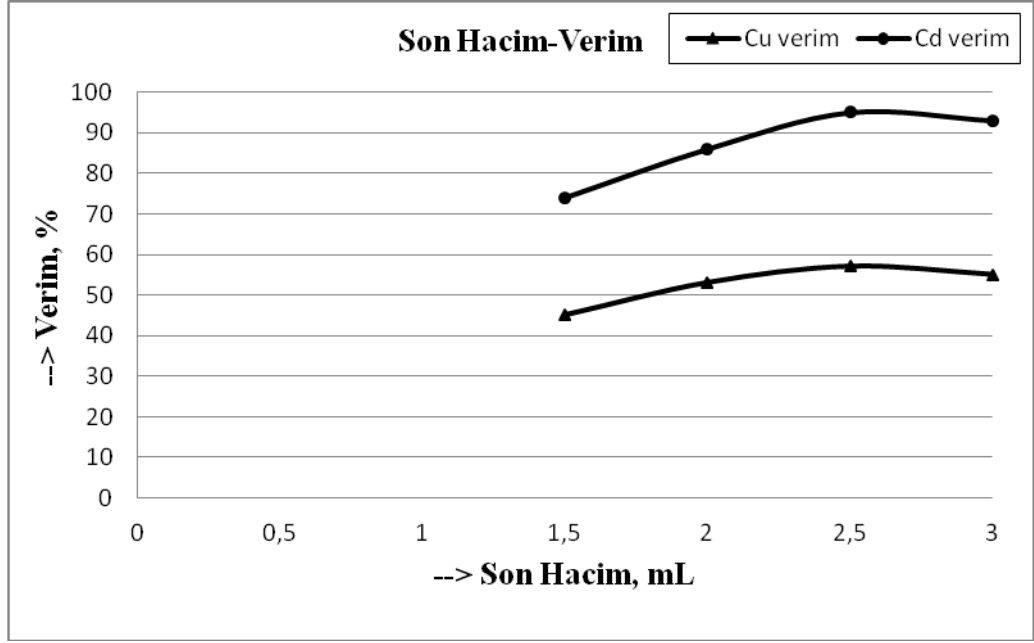
Zenginleştirme işlemleri basamağında verim üzerine örnek hacminin etkisinin araştırılması için 75 ve 125 mL' lik örnek hacimleri ile kalibrasyon grafikleri elde edildi. Elde edilen verilerden hem 75 hem de 125 mL ile çalışma esnasında verimin değişmediği gözlemlendi. Bu nedenle düşük derişimlerdeki Pb, Cd, Cu, ve Ni' yi tayin etmek için 125 mL' lik çözeltilerin önderiştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.15-4.18' de verildi.

4.7.4. Optimum Son Hacim (Elüsyon Hacmi) Miktarının Belirlenmesi

En uygun son hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte (pH=3.5±0.1 ve 30 dk karıştırma süresi) farklı son hacim çözeltilerinin kullanılmasıyla 125 mL' lik model Pb, Ni, Cu ve Cd çözeltileri önderiştirme işlemi basamaklarına tabi tutulmuştur. İşlem sonunda berrak kısmın AAS' de absorbanlarının okunmasından sonra % verimleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Şekil 4.13 ve 4.14' de grafiğe geçirilmiştir. Bu veriler ışığında en uygun son hacmin 2.5 mL olduğuna karar verildi.



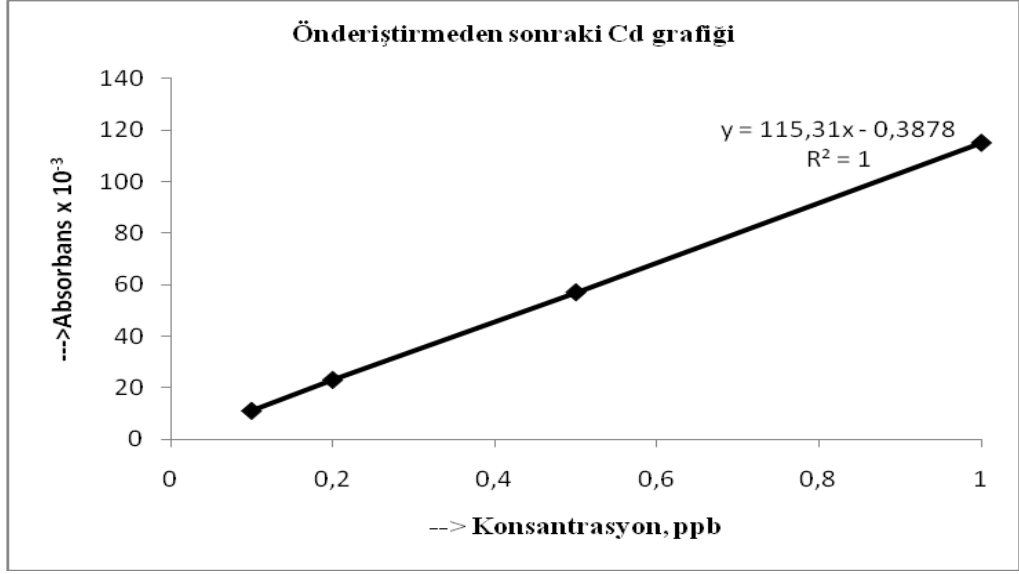
Şekil 4.13. Pb, Ni için en uygun son hacmin tayini



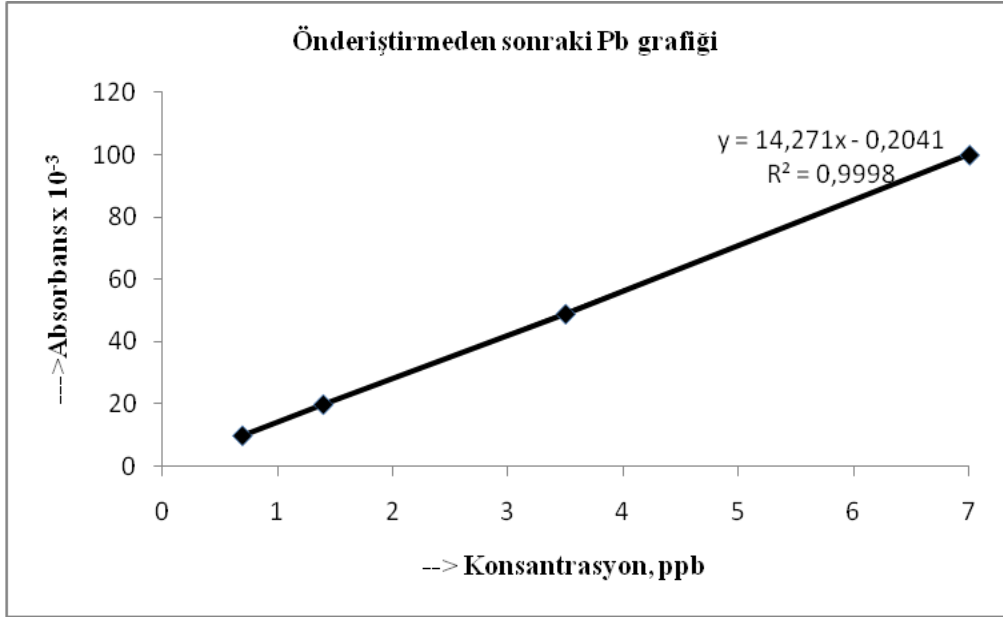
Şekil 4.14. Cu, Cd için en uygun son hacmin tayini

4.8. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi

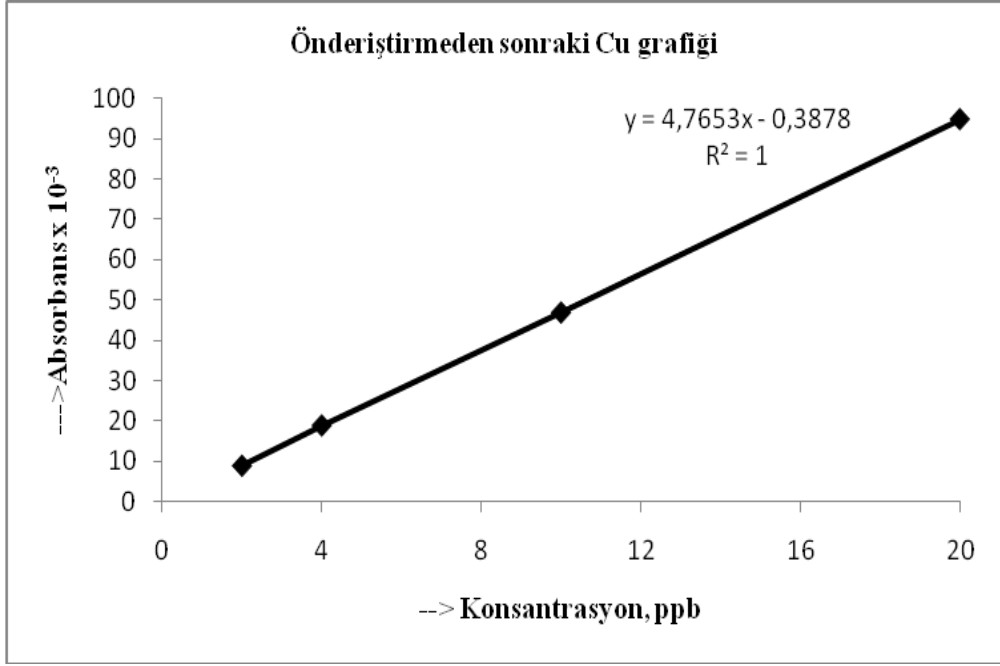
Model çözeltilerinde 0.7-7 ppb aralığında Pb, 4-40 ppb aralığında Ni, 2-20 ppb aralığında Cu ve 0.1-1 ppb aralığında Cd içeren optimum önderiştirme parametreleri uygulanarak STAT-AAS' de ölçümler yapıldı. Elde edilen verilerin Şekil 4.15-4.18 ' deki gibi grafikleri elde edildi.



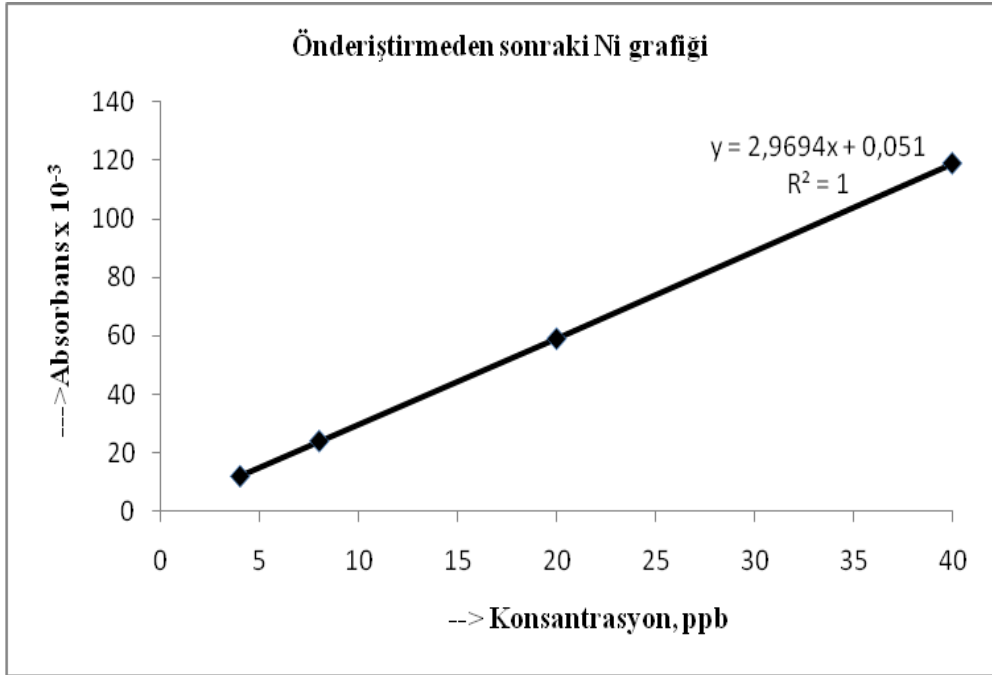
Şekil 4.15. Önderiştirme sonrası Cd grafiği



Şekil 4.16. Önderiştirme sonrası Pb grafiği



Şekil 4.17. Önderiştirmeden sonraki Cu grafiği



Şekil 4.18. Önderiştirmeden sonraki Ni grafiği

5. BULGULAR

5.1. Doğal Su Örneklerinde Pb, Cu, Cd ve Ni Tayini

Elazığ çevresinde bulunan nehir, göl ve baraj ve musluk sularından temin edilen örnekler klorosülfonlanmış polistiren reçinesinin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen modifiye reçine üzerine eklenerek optimize edildi ve Şekil 4.2' de verilen önderiştirme basamakları uygulandı. Şekil 4.15-4.18' deki kalibrasyon eğrileri yardımıyla su örneklerindeki Pb, Cd, Cu ve Ni' nin konsantrasyonları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.1' de verildi.

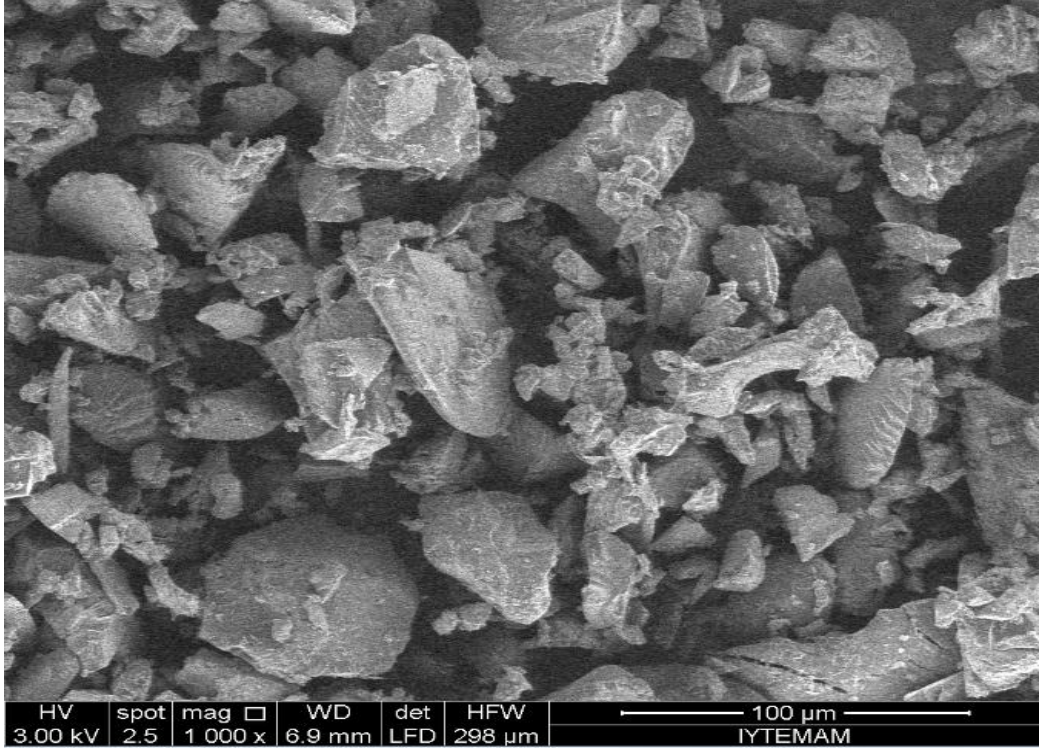
Tablo 5.1. Bazı doğal sularda bulunan metal konsantrasyonları (ppb)

Örnek	Pb	Cd	Ni	Cu
Laboratuvar musluk suyu	5.2±0.5	0.26±0.03	4.1±0.3	12.2±1.4
Keban Baraj Suyu	2.2±0.3	0.08±0.01	2.5±0.3	3.6±0.4
Hazar gölü	2.0±0.2	0.07±0.01	13.5±2.0	14.4±2.0
Elazığ musluk Suyu	1.0±0.1	0.06±0.01	4.2±0.5	8.0±1.0
Karakaya Baraj Suyu	2.3± 0.3	0.08±0.01	2.6±0.3	4.1±0.4

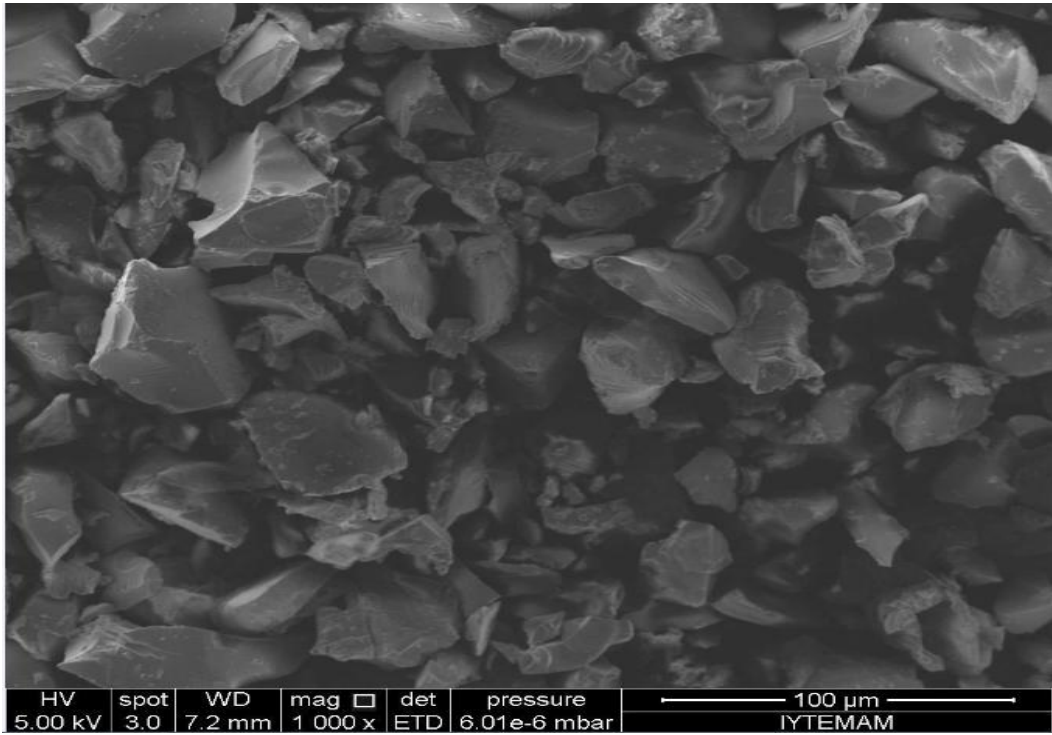
5.2. Elde Edilen SEM Görüntüleri

Bu çalışmada, klorosülfonlanmış polistiren reçinesinin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen modifiye reçinesinin önderiştirme işlemi yapılmadan önceki SEM görüntüsü Şekil 5.1' de verilmiştir. Elde edilen bu görüntüler 1000 kat büyütülmüş olanlarıdır.

Klorosülfonlanmış polistiren reçinesinin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen modifiye reçinesine Şekil 4.2' deki önderiştirme işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen SEM görüntüsü ise Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.1. İşlem görmemiş adsorban SEM görüntüsü (x1000)



Şekil 5.2. Zenginleştirmeden sonraki adsorban SEM görüntüsü (x1000)

Klorosulfonlanmış polistiren reçinesinin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen modifiye reçinesinin SEM gruntlerinden işlem görmüş reçinenin işlem görmemiş reçineye göre daha parlak ve düz şekilde olduğu gözlendi. Bunun nedenleri arasında zenginleştirme işleminde sonra reçine üzerine adsorplanan metal iyonlarının elektrik iletkenliğini artırarak daha pürüzsüz bir yzeeye sahip olmasını sağladı.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Endüstrileşmedeki gelişmelere ve fabrikaların olmadığı yerleşim birimlerinde bile sanayi ürünlerinin yaygın olarak kullanılmasına paralel olarak ppb düzeyindeki eser metallerin tayin edilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu düzeydeki düşük metal konsantrasyonlarını tayin edebilecek duyarlığa sahip birkaç metod vardır. Bunlardan, induktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının hem kurulum hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır. GF-AAS metodunda ise, yapılan bütün girişim engelleyici çalışmalara rağmen örneğin doğasına bağlı olarak girişim problemleri devam etmektedir. Bütün bu problemleri gidermek için öngörülen önderiştirme metodlarının alevli AAS ve benzeri metodlarla birlikte kullanımı günümüzde güncelliğini korumaktadır.

Bu çalışmada, önderiştirme aşamasında ligand kullanılmasına gerek görülmeyen katı faz ekstraksiyonu ile bir önderiştirme metodu geliştirildi. Bu amaçla, klorosülfolanmış polistirenin aminotiyazol fonksiyonel grubu ile reaksiyonu ile sentezlenen polimerik reçine üzerinde analit atomlarının tutturulması ve uygun reaktif ile elüsyonu (desorpsiyonu) uygulandı. Böylece, metal atomlarının tutacak grupları içeren ligand sentez aşamasında katı faza tutturuldu. Maksimum verim elde etmek için optimizasyonu gerekli olan pH, karıştırma süresi ve benzeri parametreler optimize edildi.

Bu çalışmalarda, Pb, Cd, Ni ve Cu elementlerinin aynı pH aralığında (pH= 3-4 arası) maksimum verimle önderiştikleri gözlemlendi. Pb, Cd ve Ni için %90' dan daha fazla bir verim elde edilirken, Cu için %60' lık bir verim gözlenmiştir. Ancak çalışma şartlarında kesinliğin iyi olduğu (standart sapma= %8) görüldüğünden, Cu' ın da önderiştirilerek tayini başarılmıştır.

Diğer parametreler optimum şartlarda tutulup, değişik sürelerde karıştırma işlemi uygulandığında 30 dakikadan daha fazla karıştırılması halinde verimin daha fazla artmadığı gözlemlendi. Böylece diğer bütün çalışmalarda 30 dk' lık karıştırma süresi uygulandı.

En uygun elüsyon çözeltisinin tayini için yapılan çalışmalarda 2.5 mL ve daha büyük elüsyon çözeltileriyle maksimum verimin elde edildiği görüldü. Bu nedenle, bütün çalışmalarda 2.5 mL' lik elüsyon hacimleri uygulandı.

Böylece optimize edilen bu metod Elazığ çevresinden temin edilen göl, baraj, nehir ve içme sularındaki metal analizlerine uygulandı. Bulunan sonuçlardan, çalışılan sulardaki eser metal konsantrasyonlarının Cd için 0.06- 0.26 ppb, Pb için 1.0-5.2 ppb, Ni için 2.5-13.5 ppb ve Cu için 3.6-14.4 ppb aralığında olduğu gözlemlendi. Bulunan bu değerler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Sağlık Bakanlığının müsaade ettiği sınır değerlerin altında olduğu anlaşıldı.

Sonuç olarak, geliştirilen önderiştirme metoduyla ppb düzeyindeki Pb, Cd, Ni ve Cu konsantrasyonlarının hemen hemen her laboratuarda bulunacak kadar yaygınlaşan alevli AAS yöntemiyle analizi başarıldı.

7. ÖNERİLER

- Geliştirilen bu metod, toprak ve bitki gibi diğer çevre ve gıda örneklerindeki Pb, Cd, Ni ve Cu elementlerinin ppb düzeyindeki konsantrasyonlarının tayinine uygulanabilir. Ancak, bu örneklerde doğal sudan farklı olarak bulunabilecek bileşenlerin analit örneğini temsil edecek şekilde model çözeltilere eklenmesi gereklidir.

-Alevli AAS dışındaki AES ve benzeri metodlarla eser metal tayinlerinde de geliştirilen bu önderiştirme metodu kullanılabilir. Son olarak, girişim yapan türlerin ortamdaki uzaklaştırılması da bu metodla sağlanması mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] **Mertz W., 1987.** Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [2] **Delves H.T.,** The Analysis of Biological and Clinical Materials Prog., Analist. Atom Spections., 4, 1-48.
- [3] **Flora S.J.S., 2002.** Lead Exposure: Health Effects, Prevention and Treatment, J. Environ. Biol., 23 (1), 25-41.
- [4] **World Health Organisation, 2000.** Fifty-Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 896, Genova, Switzerland.
- [5] **Coutate T.P., 1992.** Food, The Chemistry of its Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- [6] **Dilgin Y., 1999.** Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze-Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb Ve Cd'un AAS İle Tayini, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [7] **Sekhar C.K., Chary S.N., Tirumala K.C., Aparna V., 2003.** Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation Acta Chim. Slov. 50, 409-418.
- [8] **Tokalioglu S., Oymak T., Kartal S ., 2007.** Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II) mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination.
- [9] **Wan Y., Liu Z., Hu X., Cao J., Wang F., Xu Q., Yang C., 2009.** On-line coupling of sequential injection lab-on-valve todifferential pulse anodic stripping voltammetry for determination of Pb in water samples Talanta 77, 1203-1207.
- [10] **Cheng Cj., Akagi T., Haraguchi H., 1987.** Simultaneous multielement analysis for trace-metals in sea-water by inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry after batch preconcentration on a chelating resin, Analytica Chimica Acta, 198, 173-181.
- [11] **Venkatesh G, Jain AK, Singh AK. G.,** 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples, Microchimica Acta , 149, 213-221.
- [12] **Tuzen M., Soylak M., Elci L.,** Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108, Analytica Chimica Acta, 548, 101-108.
- [13] **Chskrobati D., Adams F., Vanmol W., Irgolic Kj., 1987.** Determination of trace-metals in natural-waters at nanogram per liter levels by electrothermal atomic-absorption spectrometry after extraction with sodium diethyldithiocarbamate, Analytica Chimica Acta, 196, 23-31.
- [14] **Wu Sx., Li S., Jun T.,** Neonatal septicemia caused by coagulase negative staphylococcus with plasmid analysis, acta paediatrica scandinavica, Acta Paediatrica Scandinavica, 77, 308-309 .

- [15] **Narin I., Soylak M., 1999.** Determination of cadmium, copper, lead and nickel contents of water samples from Tabakhane River and Akkaya Dam, Nigde-Turkey after preconcentration on activated, Fresenius Environmental Bulletin, 8, 24-27.
- [16] **Malci S, Kavakli C, Tuncel A, Salih B., 2005.** Selective adsorption, preconcentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly (p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, Analytica Chimica Acta, 550, 24-32.
- [17] **Senkal B.F., Ince M., Yavuz E., Yaman M., 2007.** The Synthesis Of New Polymeric Sorbent And Its Application In Preconcentration Of Cadmium And Lead In Water Samples, Talanta, 72, 962-967.
- [18] **Narin I., Soylak M., 2003.** The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Amborsorb 563 resin on the solid-phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry, Talanta, 60, 215-221.
- [19] **Karaaslan N. M., Senkal B. F., Cengiz E., Yaman M., 2010.** Novel polymeric resin for solid phase extraction and determination of lead in waters, CLEAN - Soil, Air, Water , 38(11), 1047-1054.
- [20] **Nriagu J.O., 1980.** Nickel in Environment, Wiley, New York.833.
- [21] **Doll R. ve arkadaşları., 1990.** Report of the International-Committee-on-Nickel-Carcinogenesis-in-Man, Scandinavian Journal of Work Environment & Health, 16, 1-82.
- [22] **Work Enviromental Health, 1990.** 16, 1-82.
- [23] **Sedykh EM., et. al., 1980.** Matrix Effects During the Electrothermal Atomic-Absorption Determination of Silver, Tellurium, Lead, Cobalt, and Nickel in Materials of Complex Composition, Zh. Anal, 35,1398-1404.
- [24] **Yaman M., Gucer S., 1998.** Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after precocentration on activated carbon, Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica), 88 (7-8), 555.
- [25] **Yaman M., 2000.** Nickel Speciation in Soil and Relation With its Concentration in Fruits, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 65(4), 545 - 552.
- [26] **Venkatesh G., Jain AK., Singh AK., 2005.** 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples Microchim Acta, 149, 213-221.
- [27] **Tewari P.K. and Singh A.K.,2001.** Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)Talanta, 53, 823-833.
- [28] **Dos Santos W.N.L., Dos Santos C.M. and Ferreira S.L.C., J., 2005.** Field sampling system for determination of cadmium and nickel in fresh water by flame atomic absorption spectrometry, Braz. Chem. Soc., 16 , 727-732.
- [29] **Guo Y., Din B., Liu Y., et al., 2004.** Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Talanta, 62, 209-215.

- [30] Guo Y., Din B., Liu Y.W., Chang X.J., Meng S.M. and Tianet M.Z., 2004. Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 504, 319-324.
- [31] Liu Y., Chang X., Wang S., et al., 2004. Solid-phase spectrophotometric determination of nickel in water and vegetable samples at sub-mug l(-1) level with o-carboxylphenyldiazoaminoazobenzene loaded XAD-4. *Talanta*, 64, 160.
- [32] Soylak M., Narin I., Elci L. et al., 1999. Investigation of some trace element pollution in Karasu, Sarmisakli Cayi and Kizilirmak Rivers, Kayseri-Turkey, *Fresenius Envir. Bull.*, 8, 14-17.
- [33] Soylak M., Narin I. and Dogan M., 1997. Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column, *Analytical Letters*, 30 (15), 2801-2810.
- [34] Yunes N., Moyano S., Cerutti S., et al., 2003. On-line preconcentration and determination of nickel in natural water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP-OES), *Talanta*, 59, 943.
- [35] Narin I., Soylak M., Elci L., et al., 2000. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column, *Talanta*, 52, 1041-1046.
- [36] Sawula G.M., 2004. On-site preconcentration and trace metal ions determination in the Okavango Delta water system, Botswana, *Talanta*, 64, 80.
- [37] Tanaka T., Ando Y., Saitoh T., et al., 2002. Preconcentration of traces of cobalt, nickel, copper and lead in water by thermoresponsive polymer-mediated extraction for tungsten filament electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1556.
- [38] Tokman N., Akman S. and Bakircioglu Y., 2004. Preconcentration of nickel and cobalt prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the water-soluble polymer poly(vinyl pyrrolidinone), *Microchimica Acta*, 146, 31-34.
- [39] Cordero M.T.S., Alonso E.I.V., Rudner P.C., et al., 1999. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1033.
- [40] Manzoori J.L. and Bavili-Tabrizi A., 2003. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples, *Microchimica Acta*, 141, 201-207.
- [41] Chen J. and Teo K.C., 2001. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Analytica Chimica Acta* 434: 325-330.
- [42] Safavi A., Abdollahi H., Nezhad M.R.H., et al., 2004. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples *Spectrochim. Acta Part A*, 60, 2897-2901.
- [43] Farghaly O.A., 2003. Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode *Microchemical Journal*, 75, 119-131.

- [44] **Korolczuk M., 2000.** Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants, *Talanta* 53, 679-686.
- [45] **Ensafi A.A. and Zarei K., 2000.** Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent, *Talanta*, 52, 435-440.
- [46] **Yaman M., Ince M., 2006.** Solid Phase Extraction and Preconcentration of Nickel in Mineral Waters with Amberlite XAD-7 PAR-loaded and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 27(6), 186-192.
- [47] **Kaya G., Akdeniz I., Yaman M., 2008.** Solid phase extraction and preconcentration of nickel in water samples with activated carbon-PAR and flame atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 29(4), 150-155.
- [48] **Nordberg G., 2003.** Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China, *J Trace Elem Exp Med* 16 (4): 307-319.
- [49] **Waalkes M.P., 2000.** Cadmium Carcinogenesis In Review, *J. Inorganic Chem.*, 79, 241-244.
- [50] **Denkhaus E. and Salnikow K., 2002.** Critical Reviews In Oncology Hematology, 42, 35-56.
- [51] **Ince M., Kaplan O., and Yaman M., 2008.** Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Copper in Mineral Waters with 4-(2-Pyridyl-Azo) Resorcinol-Loaded Amberlite XAD-7 and Flame Atomic Absorption Spectrometry *Water Environ. Res.* 80, 2104.
- [52] **N. Pourreza and Ghanemi K., 2006.** Determination of copper by flame atomic absorption spectrometry after solid-phase extraction, *Spectrosc. Lett.* 39, 127.
- [53] **Ghaedi M., Ahmadib F., Tavakoli Z., Montazerzohori M., Khanmohammadi A., Soyak M., 2008.** Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1248–1255.
- [54] **Xie F., Lin X., Wu X., Xie Z., 2008.** Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 74, 836–843.
- [55] **Dakova I.G., Karadjova I.B., Georgieva V.T., Georgiev G.S., 2009.** Polycarboxylic microsphere polymer gel for solid phase extraction of trace elements, *Microchim Acta*, 164, 55–61.
- [56] **Jiang Z-T., Yu J.C., and Liu H-Y., 2005.** Simultaneous determination of cobalt, copper and zinc by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on PAR-loaded ion-exchange resin, *Anal. Sci.* 21, 851.
- [57] **Kara D., Fisher A., and Hill S.J., 2005.** Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy, *Analyst* 130, 1518.
- [58] **Chakrapani G., Murty D.S.R., Mohanta P.L., and . Rangaswamy R, Geochem.J. 1998.** Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water , *Explor.* 63, 145.
- [59] **Yıldız A., Genç Ö., 1993.** Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.

- [60] Kılıç E., Köseoğlu F., 1996. Analitik Kimya, Ankara, 1-15.
- [61] Sneddon J., Ch. 5, 1997. In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey.
- [62] Matusiewicz, H., 1997. Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta B 52, 1711–1736.
- [63] Yaman, M., 2005. The Improvement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Biochem., 339, 1-8.
- [64] Yaman, M., 1999. Determination of Cadmium and Lead Human Urine by STAT-FAAS after Enrichment on Activated Carbon, J. Anal. At. Spectrom., 14, 275-278.
- [65] Brown, A.A., Roberts, D.J., Kahokola, K.V., 1987. Methods for improving the sensitivity in flame atomic-absorption spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 201–204.
- [66] Matusiewicz, H., Sturgeon, R., Luong, V., Moffatt, K., 1991. Determination of copper, iron, manganese, and zinc in river and estuarine water by atom trapping–flame atomic-absorption spectrometry, Fresenius. J. Anal. Chem. 340, 35–40.
- [67] Han Wen, S., L.L., Yang, D.C., Zhang, 1996. Direct determination of lead in alcoholic drinks and waters by flame atomic absorption spectrometry using an atom-trapping technique, J. Anal. Atomic Spectrom., 11, 265–269.
- [68] Yaman, M. ve Akdeniz, I., 2004. Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues, Anal. Sci. 20, 1363–1366.
- [69] Bakırdere, S., 2003. Elazığ çevre yolu kenarındaki toprak örneklerinde kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] Yanez, M. ve Barbosa, S.E., 2003. Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech.* 61(5): 463–468.
- [71] Ovari M. ve arkadaşları, 2001. Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary, Fresenius J. Anal. Chem., 270, 768-775.
- [72] Sarıkaya Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Büro Yayınevi, Ankara.
- [73] Piperaki E., Berndt H., Jackwerth E., 1978. Investigations on sorption of metal-chelates on activated carbon, *Analytica Chimica Acta*, 100, 589-596.
- [74] Mattson, J.S., Mark., H.B., 1971. Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcell Dekker, New York.
- [75] Brndt H., Messerschmidt J., 1981. Dithiophosphorsäure-O, O-Diethylester zur spuren anreicherung an aktivkohle, Z. Anal. Chem., 1-8.
- [76] Gucer S., Yaman M., 1992. Determination of vanadium in vegetable matter by FAAS, J. Anal. At. Spectrom., 7, 179-182.
- [77] Yaman M., Gucer S., 1994. Determination of vanadium in biological matrices by flame atomic absorption spectrometry with activated carbon enrichment, Fresenius J. Anal. Chem., 350, 504.
- [78] Yaman M., Gucer S., 1995. Determination of cadmium and lead in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry, Analyst, 120, 101-105.

- [79] **Rajesh N., Manikandan S., 2008.** Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 754–757.
- [80] **Yebra M.C.; Carro N., et al., 2002.** Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 57,85-93.
- [81] **Ferreira S.L.C., Lemos, V.A., et al., 2000.** An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 403, 259-264.
- [82] **Tewari P.K., Singh A.K., 2000.** Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS, *F. Journal Anal. Chem.*, 367, 562-567.
- [83] **Saxena R., Singh A.K., 1997.** Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: Synthesis and metal-ion uptake properties, *Analytica Chimica Acta* 340, 285-290.
- [84] **Ramesh A., Mohan K.R., Seshaiiah K., 2002.** 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*, 57, 243-252.
- [85] **Yaman M., 1998.** Simultaneous enrichment of aluminium and lead with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by atomic absorption spectrometry, *Mikrochimica Acta*, 129, 115-119.
- [86] **Methods manuel, 1991.** UNICAM-Atomic Absorption Spectrometry, Unicam Limited, Cambridge, UK.
- [87] **Kaya, G., and Yaman, M., 2008.** Online Preconcentration for the Determination of Lead, Cadmium and Copper by Slotted Tube Atom Trap (STAT)-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 75, 1127-1133.

ÖZGEÇMİŞ

04.07.1986 yılında Elazığ' da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Kahramanmaraş Elbistan' da tamamladım. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne başladım ve bu bölümü 2009 yılında bölüm birincisi olarak tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisansa başladım.