

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULARDAKİ ANTIMONUN ÖNZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE HİDRÜR
OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (HGAAS)
İLE TAYİNİ**

Seher İrem ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULARDAKİ ANTIMONUN ÖNZENGINLEŞTİRİLMESİ VE HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (HGAAS) İLE TAYİNİ

Seher İrem ÇEVİK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Bu çalışmanın amacı, içme ve kullanma sularında veya düşük konsantrasyonlarda antimon ihtiva eden numunelerde bulunan Sb(III) iyonlarını direkt tayin etmek veya tayin edilebilecek konsantrasyona sahip değilse, önzenginleştirme yöntemi ile tayin edilebilecek derişimin elde edilebilmesi için Schiff bazlarından yararlanmak ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin etmektir.

Çalışma için uygun pH 9,0 olarak tespit edilmiştir. Sıyırma için en yüksek verim 3M hidroklorik asit (HCl) ile elde edildiğinden sıyırma işlemlerinde bu asit kullanılmıştır. Uygun kolon uzunluğu 5 cm olarak belirlenmiştir. Hidrür sisteminde tayin edilebilecek iyonlardan Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ün girişim etkisi üzerinde çalışılmıştır. Sn^{2+} metal katyonu konsantrasyonları antimon konsantrasyonunun 10 katı mertebelerinde olduğunda Sn(II)'nin bozucu etki gösterdiği tespit edilmiştir. Antimon(III) iyonları için alt tayin sınırı 0,4 ppb olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemle standart materyal (Antimonglanz-II) çözeltileriyle yapılan çalışmalarda antimon geri kazanım verimi % $97,10 \pm 6,55$ olarak bulunmuştur.

Aralık 2012, 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazları, Önzenginleştirme, Antimon, HGAAS

ABSTRACT

Master Thesis

PRECONCENTRATION OF ANTIMONY IN WATER and DETERMINATION BY HYDRIDE GENERATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (HGAAS)

Seher İrem ÇEVİK

Ankara University
Graduate School of Natural and Institute of Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

The aim of this study is determination of Sb(III) ions directly in drinking water, tap water and natural water, which have been include low concentration of antimony. In the preconcentration procedur of antimony, use Schiff bases and determination by using hydride generation atomic absorption spectrometry.

In this study, optimum pH was determined at 9,0. When using 3 M HCl as a eluent, the yield was found max. Most applicable coloumn height was determined as 5 cm. The interference effect of Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} Fe^{3+} ions were determined on adsorbed antimony by using the hydride system. When Sn^{2+} metal cation concentration was tenfold of antimony concentration, Sn^{2+} showed interferences effect. For Sb(III) ions the lower limits of determination was found at 0,4 ppb. At the pH=9,0 recovery of Sb(III) was found % $89,19 \pm 7,34$ in tap water, also at the same pH for standard material (Antimonglanz-II) solution, recovery of Sb(III) was found % $97,10 \pm 6,55$ with the improvement method.

December 2012, 78 pages

Key Words: Schiff Base, Preconcentration, Antimony, HGAAS

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde bilgi ve tecrübesi ile bana destek veren, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) en içten duygularım ile teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgilerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Deney sürecimde her türlü fikir alışverişinde bulunduğum, tez yazım sürecimde yanımda olan, desteklerini esirgemeyen Elif ÖZDİL'e ve Havva BEKİROĞLU ATAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında beni her zaman desteklemiş olan, cesaretlendiren, eşim Emre ÇEVİK'e de sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca maddi, manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, Memnune KÖKSAL'a ve babam Çetin KÖKSAL'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Seher İrem ÇEVİK

ANKARA, Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	1
1.3 Antimon.....	4
1.3.1 Antimon tayininin önemi.....	5
1.3.2 Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
1.3.3 Antimonun çevremize yayılması.....	7
1.3.3.1 Atmosfere yayılması.....	7
1.3.3.2 Sulara yayılması	8
1.3.3.3 Toprağa karışması	8
1.3.4 Antimon ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri	9
1.3.5 Antimona maruz kalınabilecek kaynaklar	10
1.3.6 Antimonun dünya rezervleri ve kullanım alanları	11
1.3.7 Antimonun çevresel ve biyolojik örneklerdeki konsantrasyonu	11
1.3.8 Sağlık Bakanlığının, içme, kaynak ve maden sularındaki antimon ve diğer bazı ağır metal düzeylerinin bulunmasına izin verdiği limit değerleri.....	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	13
3. KURAMSAL TEMELLER.....	34
3.1 Schiff Bazları	34
3.2 Zenginleştirme (Özenginleştirme)	36
3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri.....	37
3.2.2 Zenginleştirme İşleminin kantitatif özellikleri	37

3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması	39
3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu	40
3.2.3.2 Dağılma kromatografisi.....	42
3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	43
3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	46
3.3.1.1 Işık kaynakları.....	46
3.3.1.2 Atomlaştırıcılar	47
3.3.2 Uygulamalar	49
3.3.2.1 Hidrür oluşum teknikleri	50
3.4 Sudaki Antimonun Tayin Yöntemleri.....	51
3.4.1 Spektroskopik yöntemler ile antimon analizi	51
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	52
4.2 Kullanılan Kimyasallar	52
4.3 Çözeltilerin pH'larının Ayarlanması	53
4.4 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	53
4.5 Schiff Bazının Hazırlanması.....	54
4.6 Schiff Bazı-Sb Kompleksinin Hazırlanması	54
4.7 Schiff Bazının IR Spektrumunun Yorumlanması.....	58
4.8 Schiff Bazı-Sb Kompleksi IR Spektrumunun Yorumlanması.....	58
4.9 3,0 M Hidroklorik Asit Çözeltisi.....	58
4.10 Standart Materyal Numunelerin Hazırlanması	58
4.11 Yöntem	59
4.12 Deneyin Yapılışı.....	60
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5.1 Optimum Kolon Dolgu Materyalinin Oluşturulması	62
5.2 Kolon Dolgu Materyalinin Karakterizasyonu.....	63
5.3 Optimum pH Değerinin Bulunması	63
5.4 Sıyırma Çözeltisinin belirlenmesi ve Derişiminin Etkisi	64
5.5 Kolon Yüksekliğinin Etkisi	64
5.6 Girişim Yapabilecek İyonların Etkisi	64

5.7 Kalibrasyon Grafiği	66
5.8 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi	68
5.8.1 Kalibrasyon grafiği ile alt tayin sınırı belirlenmesi	68
5.8.2 Tanık deney çözeltileri ile alt tayin sınırının belirlenmesi	69
5.9 Standart Numune Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	69
5.10 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi.....	69
5.11 Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklere Uygulanabilirliği.....	70
6. SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ.....	78

KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Ac	Aktif Karbon
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
BPHA	Benzoil-N-fenilhidroksilamin
DRIFTS	Difuze Yansımali Unfrared Fourier Dönüslümlü Spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
IR	Infrared
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PCTSC	Piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon
SFI-HGAAS	Kesikli Akış Enjeksiyon-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması	3
Şekil 2.1 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı	13
Şekil 2.2 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi	14
Şekil 2.3 HCl konsantrasyonu ve pH fonksiyonuna bağlı olarak Sb(III) ve Sb(V)'in Duolite GT-73 şelatlayıcı reçinesi tarafından alıkonma yüzdesi, Sb(III) ve Sb(V) 5,0 µ g/L, % 1,0 (m/V) NaBH ₄ , 0,12 M HCL n=3	17
Şekil 2.4 FGIH'nin sistematik diyagramı, yerinde toplama, GFAAS ya da kriyojenik kromotografik tuzak, QFAAS sistem	20
Şekil 2.5 Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ ve Co ²⁺ 'nin Geri Kazanma Değerlerinin Ce(IV) Miktarı ile Değişimi	30
Şekil 2.6 Çözeltinin pH değerine bağlı olarak Sb(III)'ün alıkonma yüzdesi. Çözelti hacmi: 10 mL, Sb(III) miktarı: 0,5 mg.L ⁻¹	31
Şekil 3.1 Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması	34
Şekil 3.2 Reaksiyonların pH'a bağlılığı	34
Şekil 3.3 Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması	44
Şekil 3.4 AAS'nin Blok Şeması	44
Şekil 3.5 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri	46
Şekil 3.6 Oyuk Katot Lambası	47
Şekil 4. 1 Schiff bazının hazırlanışı	54
Şekil 4.2 Schiff bazı Sb kompleks oluşumu.....	55
Şekil 4. 3 Schiff bazının IR spektrumu	56
Şekil 4.4 Schiff bazının SbCl ₃ ile verdiği kompleksin IR spektrumu.....	57
Şekil 5.2 Antimon tayinlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği örneği.....	68
Şekil 5.3 Antimon(III) iyonları için alt tayin sınırlarının belirlenmesi.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 1.2 Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonları.....	11
Çizelge 1.3 Doğal sular	12
Çizelge 1.4 Maden suları.....	12
Çizelge 1.5 İçme suları.....	12
Çizelge 2.1 Ultra saf su, musluk suyu ve Gülbahçe musluk suyu için geri kazanım sonuçları	17
Çizelge 2.2 Farklı konsantrasyon oranlarında antimon(III) ve antimon(V)'in geri kazanım oranları	23
Çizelge 2.3 Sb(III) ve Sb(V)'in farklı konsantrasyon oranlarında Sb(III) ve toplam antimonun geri kazanım yüzdeleri (n=3)	24
Çizelge 2.4 Su numunelerindeki Sb (III), Sb(V) ve toplam antimon türleri için analitik sonuçlar (ortalama \pm S.D, n=3)	24
Çizelge 2.5 Bazı yabancı iyonların varlığında Sb(III) ve Sb(V) geri kazanım yüzdeleri	26
Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması	39
Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri.....	40
Çizelge 3.3 Alev Sıcaklıkları	48
Çizelge 4.1 Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler	52
Çizelge 4.2 Toplam Sb ³⁺ iyonlarının HG-AAS ile tayininde cihaz ölçüm şartları	60
Çizelge 5.1 Optimum kolon dolgu materyali hazırlama bileşimi	62
Çizelge 5.2 Antimon tayininde, kadmiyum, kalay, arsenik, cıva, kurşun, çinko, nikel aliminyum, kalsiyum, bakır ve demir iyonlarının bozucu etkileri.....	65
Çizelge 5.3 Elde edilen sonuçlar ve istatistik değerlendirme	71

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, içme ve kullanma sularında veya düşük konsantrasyonlarda antimon ihtiva eden numunelerde bulunan Sb (III) iyonlarını direkt tayin etmek veya tayin edilebilecek konsantrasyona sahip değilse önzenginleştirme yöntemi ile tayin edilebilecek derişimin elde edilebilmesi için Schiff bazlarından yararlanmak ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin etmektir. Önzenginleştirme işleminde, kolon içi katı dolgu materyali üzerine antimon metal katyonu ile kompleks oluşturmali planlanan Schiff bazının adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenecektir. Optimum şartların belirlenmesi sonrasında su numunelerinin kolondan akış sürelerindeki verimlilik tespit edilecek ve bu su numunelerinde antimon katyonlarının geri kazanım verimliliği hesaplanacaktır. Çalışma için uygun pH, sıyırma için en uygun asit derişimi, en uygun kolon uzunluğu, kolon dolgu materyali, kolon dolgu materyalinin miktarı ve önzenginleştirme işleminde girişim yapan iyonların etkisi araştırılacaktır.

1.2 Çalışmanın Önemi

Su, canlı metabolizmaları için oldukça önemlidir. İnsanlara ve tüm canlılara hayat veren su, dünya üzerindeki % 71'lik bir alanı kaplamaktadır (Tatar 1994). Bu oranın % 97,4'ü deniz suyu, % 2,6'sı ise, karalarda bulunan toplam su potansiyelidir. Karalardaki suyun ancak % 10 kadarı teorik olarak kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır (3-4 milyon km³). Bu miktar yeryüzündeki toplam su potansiyelinin ise ancak % 0,3'ü kadardır (Kocataş 1996).

Yukarıdaki sayısal verilerden görüleceği gibi kullanılabilir veya içilebilir su miktarı oldukça düşük bir orandadır. Bunun yanında gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği rahatlık yanında, tabiata ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Dünya nüfusunun artış hızı, var olan kaynakların kirletilmesi, suyun içilebilir normlarının giderek ağırlaştırılması gibi etkenler insanları farklı su kaynaklarının kullanımına itmektedir. İnsanların ihtiyaçlarını karşılamak için

kullandıkları suyun temiz ve uygun nitelikte olması gereklidir. Bu sebeple suyun fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik olarak devamlı incelenmesi gerekmektedir. Bu noktada içme veya kullanma sularının kullanım yeri veya amacını yapılan analizler sonrasında kirlenme oranı ve kirlenme çeşidi belirleyecektir.

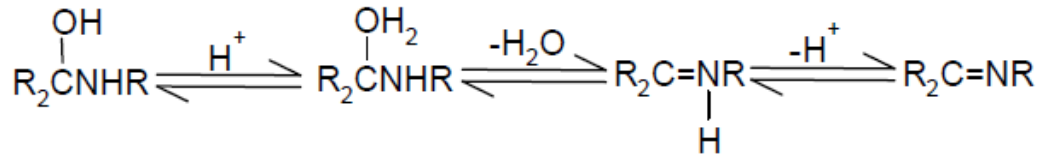
Bu kirliliklerden en tehlikeli olanlardan biri ağır metal kirliliğidir. Eser miktardaki bir kimyasal kirlilik, canlıyı, uzun süreli maruz kalınması durumunda ölüme kadar götürebilmektedir. Bu kapsamda eser element analizi özellikle kimyasal, biyolojik, tıbbi fiziki ve çevresel örneklerde oldukça büyük bir önem teşkil etmektedir. Özellikle As, Cd, Sb, Hg gibi ağır metal tuzlarının eser miktarlarının tayini çevresel bir gerekliliktir.

Eser düzeydeki elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşlenmiş plazmalı-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşlenmiş plazmalı-kütle spektrometresi (ICP-MS), kütle spektrometresi (MS), mor ötesi görünür alan spektrofotometre ve florimetre gibi spektral aletlerin yanı sıra voltametri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır. Her aletin gözlenebilir sınırları farklı olup tayin edilecek analit derişimi düştükçe her aletin elementten elemente, örnekten örneğe değişen sınırlamaları vardır. Eser düzeydeki metal analizlerinin yapıldığı her laboratuvarında kolayca bulunan ve eser element tayininde yaygın kullanımı olan atomik absorpsiyon spektrometresinin de kendine özgü sınırlamaları vardır.

Alevli absorpsiyon spektrometresine göre hidrür oluşturmali ve elektrotermal atomlaşmalı AAS uygulamalarında matriks etkisi ve spektral girişimler daha önemli olmaktadır. Bazen zorunlu olarak numune hazırlama işlemlerinden kaynaklanan yüksek asit derişimi gibi matriks bileşenleri de analit derişiminin tayininde önemli sınırlamalara yol açmaktadır. Tüm bunlara ilave olarak, giderek ppb düzeyinde ve altındaki derişimlerin tayin zorunluluğu bazen çok duyarlı aletlerle dahi tayinleri güçleştirmektedir. Bu sınırlamaları önlemenin yolu ya uygun alet seçimi yapmak ya da zenginleştirme işlemlerine başvurmaktır. Tayin edilecek element derişimi düştükçe doğrudan tayinde kullanılacak aletlerin fiyatının arttığı da bir gerçektir. Bu yüzden bu çözüm yollarından ikincisi, yani önzenginleştirme işlemleri çoğu laboratuvar için tercih nedeni olmaktadır. Eser elementlerin önzenginleştirilmesi ve ayrılması için Amberlite

XAD-16 reçinesi, silikajel, benzofenon gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbansların zenginleştirme ve geri kazanım verimleri bazı kompleks yapıları için oldukça iyidir. Ancak çoğu teknik yavaş bağlanma ve yavaş ayrışma yüzünden çok zaman alıcı ve sorunlu olmaktadır (Kürekçi 2011).

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai 1970). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril süstitüentleridirler (Kürekçi 2011).



Şekil 1.1 Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

Schiff bazlarının çeşitli alanlarda kullanılabileceğine dair literatürde bazı çalışmalar ve öneriler mevcuttur. Bu çalışmalarda Schiff bazlarının boya sanayinde, kauçuk üretiminde, ilaç sanayinde, elektronik sanayinde, plastik sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, madeni yağlarda, oksijen bağlamaya yatkın olduklarından oksijen taşıyıcı olarak, bitkilerde hastalıklara ve ürün kayıplarına neden olan patojen mantarlara karşı mücadelede, organizma için önemli olan K-amino asitlerin sentezinde, kimyada nitel ve nicel tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, polimer ve pestisitlerin üretiminde son yıllarda büyük oranda kullanılmakta ve giderek öneminin arttığı görülmektedir.

Schiff bazlarının bu kadar çok kullanım alanı olmasına rağmen ön zenginleştirmede yardımcı madde olarak kullanılmasına dair literatürde fazla sayıda çalışma bulunmamaktadır. Var olan az sayıda çalışmada ise, Schiff bazlarının literatürde önzenginleştirme amacı ile kullanımına ait sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme örnekleri bulunmaktadır. Bazı çalışmalarda Schiff bazları, silika jel veya başka membran materyallerine kimyasal bağ ile bağlanmış ve iyon zenginleştirmede kullanılmıştır. Hemen hemen tüm çalışmalarda kullanılan Schiff bazları ON veya simetrik ONNO tipinde Schiff bazlarıdır. ONO tipli Schiff bazları hemen hemen hiç yoktur (Kürekçi 2011).

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon işleminde özellikle taşıyıcı olarak kolon içerisindeki organik veya inorganik bir destek üzerine (çoğu zaman inorganik) schiff bazı veya uygun bir schiff bazı kompleksi (özellikle de arsenik, antimony zenginleştirme işlemlerinde) modifiye edilecek ve önzenginleştirme işlemine tabi tutulacaktır. Adsorpsiyon işlemi için belirlenen optimum şartlarda su numunesi ön zenginleştirme işlemine tabi tutulacak ve pH ayarlanması gibi uygun bir sıyırma tekniği ile geri kazanılan numune HG-AAS ile tayin edilecektir. Önzenginleştirme işlemlerinde her bir materyal için uygun Schiff bazları veya uygun Schiff bazı kompleksleri ve kompleks oluşumunun optimum şartları ile kompleks yapıdan metal iyonunun kolayca geri kazanım şartları belirlenecektir. Schiff bazlarının metal katyonlarıyla oluşturdukları kompleks yapılar pH'a bağlı olarak kolaylıkla bozulmaktadır. Bu aynı zamanda bir avantajdır. Çünkü adsorpsiyon işlemleri ile zenginleştirilmiş metal katyonlarının kompleks hallerinden metal katyonlarının geri kazanımları kolay olacaktır. Metal katyonları Schiff bazı kompleksleri çoğunlukla su içerisinde çözünmezler. Bu da çalışmada zenginleştirme ve ayırma işlemleri için ayrı bir avantaj sağlamaktadır.

1.3 Antimon

Antimon çok eski çağlardan beri bilinen, doğal bir elementtir. Antimon ismi, tek başına bulunmayan anlamına gelen yunanca “anti-monos” kelimesinden gelmektedir (John 2003). Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda 4.sıradadır, arsenik ile bizmut arasında yer almaktadır. (-III), (0), (+III) ve (+V) olmak üzere dört yükseltgenme

basamağına sahiptir. Genellikle çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde (+III) ve (+V) değerlikli olarak bulunmaktadır. Sb^{3+} en yaygın olanı ve en kararlı olanıdır. Doğada en çok bulunan antimon bileşikleri, antimon(III) sülfür (Sb_2S_3) ve antimon(III) oksit (Sb_2O_3) dir. Antimonun bu bileşikleri bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunmaktadır (Montserrat ve Nelson 2002).

1.3.1 Antimon tayininin önemi

Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. İnsanlar, kirlenmiş su kaynaklarının tüketilmesi konusunda hassas davranmamaktadır. Bu kirliliklerden biri olan antimon kirlenmesi insan sağlığını tehdit eden önemli bir çevre sorunu yaratmaktadır.

Antimonlu sulara uzun süreli maruz kalma akciğer hastalıkları, kalp sorunları, ishal, ciddi kusma ve mide ülseri gibi birçok ciddi hastalığa neden olmaktadır. TS 266 “Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular” standardında maksimum müsaade edilen değer antimon için $5 \mu\text{g/L}$ olarak verilmiştir.

1.3.2 Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Antimonun çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir. Antimon hem metalik hem de metalik olmayan özellik gösterdiğinden metaloit olarak ifade edilmektedir (Yılmaz 2006).

Çizelge 1.1 Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom Numarası	51
Atomik Kütle	121,75
Yoğunluğu	6,684 g/cm ²
Erime Noktası	631 C ⁰
Kaynama Noktası	1380 C ⁰
İzotopları	12
Elektron Dağılımı	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Birinci İyonlaşma Enerjisi	834 kJ/mol
İkinci İyonlaşma Enerjisi	1595 kJ/mol
Atom Numarası	192,5
Standart Potansiyeli	0,21 V (Sb ³ /Sb)

Antimon çok kırılğan bir metaldir. Olağan koşullar altında kararlıdır. Havadan ve sudan etkilenmez, elektriği ve ısıyı az iletir. Elektrokimyasal serilerde hidrojenden sonra yer aldığından, seyreltik asit çözeltilerinde, hidrojen iyonları ile yer değiştirmez. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmez. Basit antimon katyonları çözelti içerisinde hidrolizlenmiş şekilde bulunurlar. Olağan pH aralığında en baskın trivalent antimon türü Sb(OH)₃ ve en baskın pentavalent antimon türü Sb(OH)₅ dir (Yılmaz 2006).

Antimonun kararlı olan tek allotropik formu vardır. Fakat doğada sarı ve siyah amorf formlarında kararsız allotroplarına da rastlanmıştır. Kütle numaraları 121 ve 123 olan iki kararlı izotopu vardır, doğada bulunma oranları sırayla % 57,25 ve % 42,75'dir. Antimonun radyoaktif izotopu olan Sb 125, nükleer patlamalar veya nükleer yakıt işleyen santrallerde ortaya çıkan bir parçalanma ürünüdür ve yarılanma süresi 2,7 yıldır. Antimonun doğada en çok bulunan bileşiklerinden biri olan antimon trioksit, kübik ve ortorombik formda var olabilen bir dimorfiktir. Antimon trioksit, amfoter özelliktedir baz içerisinde, bazı organik asitler ve hidroklorik asit içerisinde çözünebilir. Nitrik asit ve diğer yükseltgen reaktifler antimon trioksiti antimon pentaoksite çevirirler.

Stibin (SbH₃) antimonun (-3) değerlikte bulunduğu gaz halindeki bir bileşiktir. Katotta antimonun bulunduğu asit ve baz çözeltilerinin elektrolizinde, antimon bileşiklerinin indirgenmesi sırasında ve antimon alaşımları veya metal antimonidler üzerine asit

ilavesiyle oluşur. Stibin toksik özelliğe sahiptir. Serbest kalan stibin yavaş yavaş metalik antimon ve hidrojene parçalanır. Daha sonra hava tarafından yükseltgenir ve antimon trioksit'e dönüşür (Montserrat ve Nelson 2002).

1.3.3 Antimonun çevremize yayılması

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak var olan maddelerdir. Rüzgarın taşınması, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olaylarla ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılmaktadırlar. Antimon dünya kabuğunda 0,2-0,5 mg/kg konsantrasyonların da bulunmaktadır (Mc Cutcheon *et al.*,1995) ve atmosfere partikül madde veya adsorplanmış partikül madde formunda salınmaktadır. Tahminlere göre havada bulunan antimonun % 41'i doğal kaynaklardan, % 32,5 oranında toprak partiküllerinin rüzgarla taşınmasından % 29,6'sı volkanlardan, % 23,3'ü deniz suyu spreyinden, % 9,2 oranında ise, orman yangınlarından ve son olarak % 12,1 oranında biyogenik kaynaklardan gelmektedir (Nriagu 1989).

1.3.3.1 Atmosfere yayılması

Antimonun çoğu, atmosfere antropojenik kaynaklardan yayılır. Bu antropojenik kaynaklar; metal eritme ve rafine işlemleri yapan tesisler, kömür yakılan güç santralleri ve çöp küllendirme merkezleridir. Antimon oldukça uçucu bir element olduğundan, bu işlemler sırasında uçar ve 1 µm'den daha küçük partiküller üzerinde yoğunlaşır. Atmosferde bu küçük partiküller yavaş bir şekilde çökme eğilimindedirler. Atmosferden çökmeyle veya yağmur vasıtasıyla uzaklaştırılırlar. Uçuculuk ve partikül ebatları göz önüne alındığında, antimon ve antimon trioksit için ortalama atmosferde kalma süreleri sıra ile 1,9 ve 3,2 gün olarak tahmin edilmektedir. Daha küçük partiküller ise atmosferde 30 gün kadar kalabilmektedir. Kirletici kaynaklardan uzak bölgelerdeki çeşitli örneklerden elde edilmiş antimon değerleri, antimonun kaynağında uzaklara rüzgar vasıtasıyla taşınabileceğini göstermektedir (Yılmaz 2006).

1.3.3.2 Sulara yayılması

Antimon ve bileşikleri, toprağın rüzgar vasıtasıyla taşınması, toprak kayması ve atık suların su kanallarına veya akarsulara verilmesi gibi doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda sulara karışmaktadır. Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu tarafından yapılan, su kaynaklarındaki çözülmüş antimon miktarlarının belirlenmesi çalışmalarında, 1077 bölgeden alınan su örneklerindeki ölçümlerin sadece % 6'sı belirleme alt limiti olan 5 µg/L'nin üzerinde çıkmıştır.

Yeraltı sularındaki antimon konsantrasyonu yüzey sularına benzer özelliklerdedir. Su içerisindeki antimon bileşiklerinin gerçekleştirdiği kimyasal ve biyokimyasal mekanizmalar tam anlamıyla anlaşılammıştır. Fakat oksijensiz sedimentler içerisindeki mikroorganizmaların antimonu metilleyebildiği ve indirgeyebildiği bilinmektedir. Metilstibonik asit ve dimetilstibonik asitin doğal sularda bulunması bu işlemi doğrulamaktadır (Yılmaz 2006).

1.3.3.3 Toprağa karışması

Antimon ve bileşikleri toprağın ana bileşenleridir. Doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılan antimonun çoğu, sonunda toprakta veya sedimentlerde kaldığından, topraktaki antimon konsantrasyonu kirlenme ile artmaktadır. Antimon ve antimon trioksit üreten endüstriler çok büyük miktarlarda antimonu toprağa vermektedirler. Eritme işlemi sonucunda geri kalan cürufklar direkt olarak toprağa verilmektedir. Antimonun toprağa karışmasında etkili olan diğer kaynaklar ise; kent çöplükleri ve arıtma tesisi çamurlarıdır. Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu toprakta ve kayalarda yaptığı incelemeler sonucunda, belirlenen 50 element içerisinde, antimonun en düşük üçüncü konsantrasyona sahip olduğu belirlemiştir (Yılmaz 2006).

1.3.4 Antimon ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri

Antimonun insan sağlığı üzerine etkileri ile ilgili yapılan araştırmalar, antimon cevherlerini işleyen veya antimon bileşikleri üreten işletmelerde çalışan işçilerin antimona maruz kalma vakaları ve antimon içerikli ilaçların aşırı dozda kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Antimonun sağlık etkilerini görmek için kobaylar üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu sonuçlara göre 2 mg/m³ antimonun, uzun süre solunması durumunda akciğerle ilgili problemlere, kalp problemlerine, karın ağrularına, ishale, kusmaya ve karın ülserine yol açabileceği tespit edilmiştir (Yılmaz 2006).

Bir seferde 19 µg/mL'den fazla antimon içen kişi kusar. Antimonu yutan kişide farklı olarak ne gibi etkilerin meydana gelebileceği bilinmemektedir. Antimonun kansere doğum kusurlarına neden olup olmayacağı ve üremeyi etkileyip etkilemeyeceği de bilinmemektedir. Tıbbi nedenlerle kullanıldığı zaman antimonun yararlı etkileri de vardır. Antimon, parazit hastalıkları ve tropik hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu ilaçlardan aşırı dozda kullanan kişilerde ve bu ilaçlar kanlarına veya kaslarına enjekte edildiğinde bu ilaçlara karşı hassaslık gösteren kişilerde, ishal, eklem ve kas ağruları, kusma, kan ile ilgili problemler ve kalp ile ilgili problemler gözlenmiştir (Yılmaz 2006).

Kısa zamanda çok düşük seviyelerde antimon soluyan farelerde göz tahrişi ve akciğer hasarları görülmüştür. Bir kaç gün içerisinde yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde akciğer, kalp, karaciğer ve böbrek hasarları görülmüştür. İki aylık bir sürede çok yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde üreme problemleri ve akciğer kanseri gözlenmiştir. Birleşmiş Milletler Sağlık ve İnsan Servisleri Bölümü, Uluslararası Kanseri Araştırma Kurumu ve evre Koruma Kurumu tarafından yapılan kanser etmenleri sınıflandırılmasında antimona yer verilmemiştir (Yılmaz 2006).

Yaşamlarının büyük bir bölümünde çok düşük seviyelerde antimon içirilen fareler iirilmeyen farelere göre daha kısa zamanda ölmüştür. Bir kaç hafta içerisinde çok yüksek seviyelerde antimon içirilen köpeklerde kilo kaybı ve ishal gözlenmiştir. Uzun bir sürede yüksek seviyelerde antimon içirilen farelerde karaciğer problemleri ve

kırmızı kan hücrelerinde azalma gözlenmiştir. Bir günden daha az bir süre için derileri üzerine çok küçük miktarlarda antimon yerleştirilen tavşanlarda deri tahrişleri oluşmuştur. Tavşanın derisi üzerine büyük miktarlarda antimon yerleştirildiğinde ölüme neden olmuştur (Yılmaz 2006).

1.3.5 Antimona maruz kalınabilecek kaynaklar

Antimon çevremizde çok eser miktarlarda bulunmaktadır. Antimona su içerek, çeşitli besin maddelerini tüketerek ve havayı soluyarak maruz kalabileceğimiz gibi toprağa suya ve antimon içerikli maddelere dokunarak da antimona maruz kalabiliriz. Çevremizdeki antimon varlığını belirlemek için kullanılan analitik metotlar antimonun belirli bileşiklerini belirleyemezler. Bu nedenle genellikle kişilerin antimonun hangi bileşiğine maruz kaldığı veya kalabileceği bilinmemektedir. Sedimentlerde, topraklarda ve kayalarda bulunan antimonun çoğu, toz ve partiküllere çok kuvvetli şekilde bağlanmış veya sağlığını kolaylıkla etkileyemeyecek şekilde minerallerin içerisine gömülmüştür. Havadaki antimon konsantrasyonu yaklaşık olarak 170 ng/m^3 'tür. Fakat antimon cevherini metale çeviren yada antimon oksit üreten fabrika yakınlarında antimon konsantrasyonu 1000 ng/m^3 gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür. Eğer antimon madenleri ve işleme tesisleri yakınlarında çalışıyorsak veya yaşıyorsak yüksek seviyelerde antimona maruz kalabiliriz (Yılmaz 2006).

Nehirlerde ve göllerde çözülmüş antimon konsantrasyonu $5 \text{ } \mu\text{g/L}$ den daha küçüktür. Antimon balıklarda ve diğer su canlılarında birikim yapmamaktadır. Topraklarda ve sedimentlerde antimon konsantrasyonu birkaç $\mu\text{g/g}$ seviyesindedir (Montserrat ve Nelson 2002). Birleşmiş Milletler ulusal öncelik listesinde (US-NPL) bulunan, tehlikeli atık bölgelerinden ve antimon işleme tesislerinin var olduğu bölgelerden alınan toprak örneklerinde antimon konsantrasyonlarının 109 ile $2550 \text{ } \mu\text{g/g}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Yiyecekler genellikle küçük miktarlarda antimon içermektedirler. Her gün ortalama $5 \text{ } \mu\text{g}$ antimonu yiyerek veya içerek vücudumuza alırız. Etilerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde ortalama antimon konsantrasyonu $0,2-1,1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ aralığındadır.

1.3.6 Antimonun dünya rezervleri ve kullanım alanları

Dünyada antimon rezervleri, 2 milyon tondan daha fazladır. Bu rezervlerin büyük bölümü Bolivya, Çin, Rusya, Güney Afrika ve Meksika'da bulunmaktadır. Dünyada yıllık antimon üretimi yaklaşık 140.000 tondur. Altında dahil olmak üzere birçok metali çözebildiğinden, bu özelliğinden yararlanılarak 18. yy'a kadar gümüş ve bakırdan altın saflaştırılması için kullanılmıştır (Yılmaz 2006).

1.3.7 Antimonun çevresel ve biyolojik örneklerdeki konsantrasyonu

Çizelge 1.2'de antimonun çevresel ve biyolojik örneklerdeki konsantrasyonu verilmiştir.

Çizelge 1.2 Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonları

Örnek	Konsantrasyon
Havada	170 ng/m^3
Nehirde ve göllerde	< 5 $\mu g/L$
Okyanuslarda	200 ng/L
Toprakta ve sedimentlerde	Birkaç $\mu g/g$
Etlerde, sebzelerde ve deniz türlerinde	0,2 – 1,1 $\mu g/kg$
İnsan dokularında	< 1,0 $\mu g/g$

1.3.8 Sağlık Bakanlığının, içme, kaynak ve maden sularındaki antimon ve diğer bazı ağır metal düzeylerinin bulunmasına izin verdiği limit değerleri

Çizelge 1.3 Doğal sular

Arsenik	0,01 mg/L
Kadmiyum	0,005 mg/L
Siyanür	0,01 mg/L
Krom	0,05 mg/L
Civa	0,001 mg/L
Nikel	0,02 mg/L
Kurşun	0,01 mg/L
Antimon	0,005 mg/L
Selenyum	0,01 mg/L

Çizelge 1.4 Maden suları

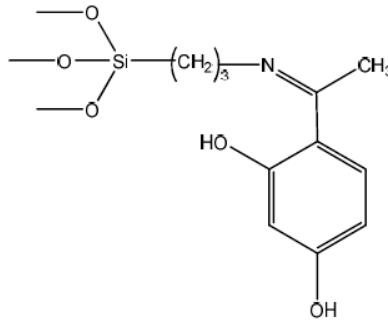
Arsenik	0,01 mg/L
Kadmiyum	0,003 mg/L
Krom	0,05 mg/L
Civa	0,001 mg/L
Nikel	0,5 mg/L
Kurşun	0,01 mg/L
Antimon	0,005 mg/L
Selenyum	0,05 mg/L
Siyanid	0,01 mg/L

Çizelge 1.5 İçme suları

Arsenik	0,01 mg/L
Kadmiyum	0,003 mg/L
Siyanid	0,01 mg/L
Krom	0,05 mg/L
Civa	0,001 mg/L
Nikel	0,02 mg/L
Kurşun	0,01 mg/L
Antimon	0,005 mg/L
Selenyum	0,01 mg/L

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Goswami ve Singh (2002) yılında, N silikajelin resasetofenon ile muamele edilmesi yeni selatlaştırıcı matriks sentezlenmesi ve metal iyonlarının üzerinde tutunması ve alev atomik absorpsiyonu spektrometresi ile tayini ile ilgili bir çalışma yayımlamışlardır. Bu çalışmada, 3-aminopropil-trietoksisilan ile modifiye edilen silika jel resasetofenon ile bağlanarak yeni selatlaştırıcı yüzey (matriks) hazırlanmış ve bu yapının doğruluğu NMR spektroskopisi ve DRIFTS ile desteklenmiştir. Bu yüzey yapısı, Cu(II) Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının ayrılması, ve ön zenginleştirme işleminde kullanılmış ve bu iyonlar alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı şekil 2.1'de verilmiştir.



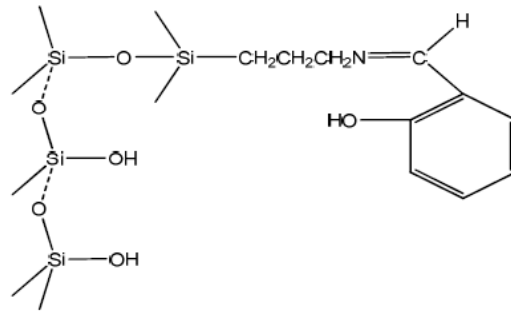
Şekil 2.1 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı

Resasetofenon-modifiye silika jelin spesifik yüzey alanı 180,01 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur. Metal iyonlarının zenginleştirilmesi için 2 çeşit yöntem önerilmiştir. Önerilen ilk yöntem olan kolon prosedürüne göre kolon 1,0 g resasetofenon ile muamale edilmiş silika jel ile doldurulmuş ve 2 M 50 cm³ HCl veya HNO₃ ile muamele edilmiştir. 2 kez kolon destile su ile yıkanmıştır. Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II) Zn(II) veya Co(II) iyonlarını 0,0033-1 g/cm³ konsantrasyon aralığında içeren sulu çözeltiler optimum şartlarda (akış hızı, pH) kolondan geçirilmiştir. Kolon destile su ile yıkandıktan silika jel kolonda tutulan tüm metaller 20-25 cm³ 3 M HCl veya HNO₃ ile sıyrılabilmektedir. Sıyırma çözeltilisindeki metal iyonu konsantrasyonu direkt olarak FAAS ile ölçüm alınarak tayin edilmiştir.

Hamed vd. (2006) yılında, N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikadan Cd(II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) gibi metal iyonlarının geri kazanımı çalışılmıştır. Sıyırma zamanı ve pH'a bağlı olarak log Kd 2,19-5,16 değerleri arasında bulunmuştur. N-propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silika ile bazı doğal su numunelerinden Cd(II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması yapılmıştır.

20 mg N-propilsalisilaldimin (1E11)'nin 25 mL 10 µg/mL Cd (II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) iyonlarına 30 dakika karıştırılarak tutunması sağlamış ve pH 3-11,5 arasında optimum pH aralığı araştırılmıştır. Araştırılan iyonların filtrattan deriştirilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini yapılmıştır.

Aynı şartların kullanılmasıyla sıyırma çözeltilerinin (10 mL HCl veya HNO₃) geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlarda 100 mg 1E11 ön işlemlerden geçmiş su numunelerine eklenmiş pH 9-9,5'a ayarlanmıştır. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzölmüştür. Süzöntüye 50 mg iyon değiştirici eklenmiş ve pH tekrar kontrol edilerek numune 30 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti süzölerek, iki kalıntı toplanarak 10 mL 2 M HNO₃ ile muamele edilmiş ve metal iyonları sıyırılmıştır. Zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. Standart solvent ekstraksiyon metodu (APDC/MIBK) ile alınan sonuçlar ile metodun verileri karşılaştırılmıştır. N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi

Zheng vd. (2006) yılında, su numunelerindeki antimonun Sb^{3+} ve Sb^{5+} olarak titanyum dioksit ile ön deriştirilmesi ve atomik absorpsiyon akış enjeksiyon hidrür sistemi ile tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Sb^{3+} , Sb^{5+} 'den 10 kat daha toksik etki göstermektedir. Kirli olmayan sularda antimon konsantrasyonu 1 $\mu\text{g/L}$ 'den daha küçük değerde olması beklenir. Bu düşük konsantrasyonu ölçebilmek için ön deriştirme işlemi kullanılmıştır. Bu çalışmada TiO_2 metal iyonlarına karşı seçici olduğundan ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğundan dolayı kullanılmıştır. Sb^{3+} ve Sb^{5+} standart stok çözeltisi hazırlanmıştır. 500 mL çözeltime 50 mg TiO_2 eklenerek antimonun tutunması sağlanmış ve 10 mL 5,0 mol/L HCl ile sıyrılmıştır. Sb^{3+} atomik absorpsiyon spektrometresiyle direk tayin edilmiştir. Sb^{5+} ise, 0,5 g KI ve 0,2 g tıyoüre ilave edilerek Sb^{3+} 'e indirgenerek ölçülmüştür. Eser miktarda bulunan antimonun TiO_2 'e bağlandığı en uygun pH=3,0 olarak tespit edilmiştir. Numune hacmi 500 mL ve antimonun konsantrasyonu 5,0 $\mu\text{g/L}$ 'den büyük değilse, antimonun geri kazanımının % 99 oranında olduğu hesaplanmıştır. Bu oran antimonun ön deriştirilmesi için yeterlidir. Bu çalışmalar gerçek örnekler üzerinde denenmiştir. Zhangpu deniz suyu ve Jiulong nehir suyundan alınan örneklerle çalışıldığında ele geçirilen Sb oranı % 95 ile % 98 arasında, Sb^{+5} oranı ise % 98 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak ön deriştirme faktörü yüksek bulunmuş ve örneklerdeki antimon türlemesi için metotta sistematik bir hataya rastlanmamıştır.

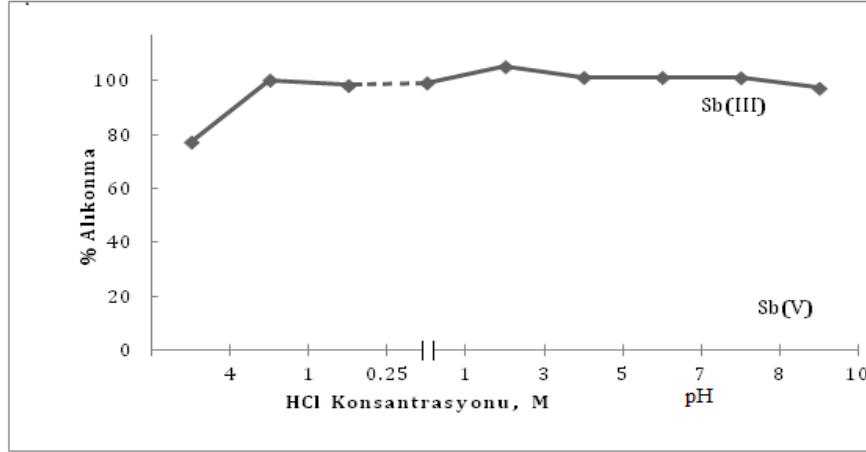
Khorramiet al. (2004) yılında, yapmış oldukları çalışmada nikel, yeni sentezlenen Schiff bazın modifiye edilmiş oktadesil silika membran üzerine tutturulması ile doğal sularda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yüksek hassasiyette doğru ve seçici bir metot Ni^{2+} iyonlarının su örneklerinde tayin edilmesi için bulunmuştur. Metodun temeli Ni^{2+} iyonlarının N,N'bis (3-metilsalisilden) ortofenilendiamin modifiye edilmiş oktadesil membran disk üzerinde zenginleştirilmesi ve tayinine dayanmıştır. 3 mg Schiff bazı ve 3 mL kloroform katı faz üzerine tutturulmuş, daha sonra çözelti 60 °C'de uzaklaştırılmıştır. Schiff bazı modifiye edilmiş bu disk yüzeyi pH=7 de 10 mL fosfat tamponu ile şartlandırılmıştır.

Ekstraksiyon basamağında; 2 mL pH= 7'deki tampon çözelti ve 10 μg Ni^{2+} ihtiva eden 100 mL örnek çözelti diskten geçirilmiştir. Daha sonra disk hava ile kurutulur.

Ekstraksiyon işleminden sonra nikel iyonları modifiye diskten, 2,5 mL 0,5 M HNO₃ ile sıyrılarak ayrılmıştır. Nikelin konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. Diğer katyonların diskten sıyrılmaları çok yavaş olduğundan nikel kolayca ayrılmıştır. Bu katı faz ekstraksiyonu deniz suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanıp AAS ile ölçüldüğünde geri kazanım yüzdeleri oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Erdem vd. (2005) yılında, mikrokolon duolit GT-73 ile inorganik antimonun türlendirilmesi ve önderiştirilmesi ve kesikli akış enjeksiyon- hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon ile tayini adli bir çalışma yapmışlardır. Sulardaki Sb(III)'ün kesikli akış enjeksiyon hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilebilmesi için (-SH) fonksiyonel gruplara sahip kelatlayıcı reçine(düolite GT-73) içeren bir mikrokolonlu ayırma /özenleştirme metodu önerilmiştir. Reçinenin Sb(III) ve Sb(V)'e olan seçiciliğinin çözelti pH'sından bağımsız olduğu, Sb(III)'ün geniş bir pH ve asitlik aralığında tutulduğu halde Sb(V)'in hiçbir pH'da tutulmadığı ve L-sistein ile bir indirgeme basamağından sonra tayin edilebileceği belirlenmiştir. Katma (spike) geri kazanma deneyleri, farklı su örnekleri ve çeşitli derişimler ile test edilmiş ve sonuçların % 85-118 arasında değıştiğı bulunmuştur.

Önerilen metodun doğruluğı bir standart referans madde ile kontrol edilmiş ve belirlenen derişim sertifikalı değere yakın bulunmuştur. Metot çeşitli içme sularına uygulanmış ve hiç birinde izin verilen değerin üzerinde (5 µg/L) antimon derişimine rastlanılmamıştır. Söz konusu mikrokolon ayırma/özenleştirme metodun akış enjeksiyon sistemlerine uygulanabilirliğini göstermiştir. Çalışmanın ilk kısmında SFI-HGAAS sistem duyarlılığını etkileyen, taşıyıcı gaz akış hızı, asit konsantrasyonu NaBH₄ konsantrasyonu gibi ölçüm şartların optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Şekil 2.3'de HCl konsantrasyonu ve pH fonksiyonuna bağılı olarak Sb(III) ve Sb(V)'in Duolite GT-73 şelatlayıcı reçinesi tarafından alıkonma yüzdesi (Sb(III) ve Sb(V) 5,0 µ g/L, % 1,0 (m/V) NaBH₄, 0,12 M HCL n=3) verilmiştir.



Şekil 2.3 HCl konsantrasyonu ve pH fonksiyonuna bağlı olarak Sb(III) ve Sb(V)'in Duolite GT-73 şelatlayıcı reçinesi tarafından alıkonma yüzdesi, Sb(III) ve Sb(V) 5,0 µ g/L, % 1,0 (m/V) NaBH₄, 0,12 M HCL n=3

Çalışmanın ikinci kısmında ise, antimonun türlendirilmesi ve özenginleştirilmesi için uygun sorbent seçimi üzerine çalışılmıştır. Üçüncü kısımda, geri kazanım testleri ve SRM analizlerinde metodun validasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Son kısımda ise uygulama birçok su numunesinde test edilmiştir. Çizelge 2.1'de ultra saf su, musluk suyu ve gülbahçe musluk suyu için geri kazanım sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ultra saf su, musluk suyu ve Gülbahçe musluk suyu için geri kazanım sonuçları

	Sb(III) (µg.l ⁻¹)	Bulunan	Zenginleştirme Faktörü	%Geri Kazanım
Ultra saf su	10,0	20,0	1	104(±8)
	2,0	100,0	5	114(±4)
	1,0	200,0	10	109(±4)
Deniz suyu	10,0	20,0	1	96(±9)
	2,0	100,0	5	110(±3)
	1,0	200,0	10	96(±2)
Urla musluk suyu	10,0	20,0	1	<2
	2,0	100,0	5	<2
	1,0	200,0	10	<2
Gülbahçe musluk suyu	10,0	20,0	1	118(±7)
	2,0	100,0	5	101(±10)
	1,0	200,0	10	85(±13)

%2,0(m/V) NaBH₄
0,12 M HCl
a Son Hacim 20 mL
b n=3

Jing Fan vd. tarafından (2007) yılında, yapılan silika jeli seçici katı faz ekstraktörü olarak işlevsel hale getiren ksenol turuncusunun hazırlanması ve sularda bulunan cıvanın ayrılması-özenleştirilmesi için uygulanabilirliği adlı çalışmada, ksenol turuncusu modifiye edilen silika jelden yeni bir seçici katı faz ekstraktörü hazırlamıştır.

Silika jel şişmeme, çeşitli koşullar altında hızlı kinetik, mekanik, termal ve kimyasal stabiliteye sahip olma avantajına sahiptir (Jal 2004). Bu nedenle, katı faz ekstraktörü olarak yaygın halde kullanılan bir destek maddesidir. Son zamanlarda bazı şelatörler bazı metal iyonlarının özenleştirilmesinde katı faz ekstraktörü olarak silika jel üzerine modifiye edilmektedir.

Safavi vd. sulu çözeltilerde tayinden önce Cu(II)'nin özenleştirilmesi için gliserolu silika jele modifiye etmişlerdir. Rojas vd. ise, 1,5-bis(di-2-piridil)metilenditiyokarbazid'i silika jele modifiye ederek Pd(II)'nin tayininden önce zenginleştirilmesi için ekstraktör olarak kullanmışlardır.

Toplu deneylerde, aynı durumda birlikte bulunan diğer metal iyonlarının (Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) ve Fe(II)) % 4,1'in altında alıkoyulurken, Hg(II) % 90 alıkonmayla pH=1,0'de ksenol turuncusu üzerine adsorplanmıştır. Hg(II) için adsorplanma dengesine 3 dakikada ulaşılmıştır. Optimum koşullarda, adsorpsiyon kapasitesi 10 ng.mL^{-1} Hg(II)'nin özenleştirilmesi için % 95'tir. Yeni katı faz ekstraktörü çok düşük seviyelerde Hg(II)'nin özenleştirilmesi için kullanılmıştır. Bu yeni seçici katı faz ekstraktörü ile düşük miktarlardaki Hg(II)'nin etkili olarak özenleştirilebildiği görülmüştür.

Jian Zheng vd. (2001) yılında, antimon bileşiklerinin sitrik asitle kompleksleşme etkileri ve bunun HPLC-ICP-MS yöntemini kullanarak antimon(III) ve antimon(V)'in türlendirilmesi amacı ile uygulanması adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada kütle spektrometresi kullanılarak sitrik asitle varlığında Sb bileşiklerinin kompleksleşme etkileri incelenmiştir. Oda sıcaklığında hem Sb(III)'ün hem de Sb(V) 'in sitrik asit ile birlikte bir sulu çözelti içerisinde kolay bir biçimde kompleks formuna geçebileceği bulunmuştur. Bu komplekslerin çeşitli matrikslerde kararlı olduğu tespit edilmesi ile

birlikte çevresel örneklerdeki Sb(III) ve Sb(V)'in türlendirilmesi ve kompleksleşme etkilerini gözlemlemek için HPLC-ICP-MS analitik metodu geliştirilmiştir. PRP-X100 anyon değiştirici kolonda, 10 mmol EDTA-1 mmol ftalik asit (pH 4,5) mobil faz olarak kullanılarak Sb(III) ve Sb(V)'in sitrat kompleksleri ayrılmıştır. Bütün kompleksler ayırma kolonunda tutulmuş, eluent çözeltisi içinde komplekslere rastlanılmamıştır.

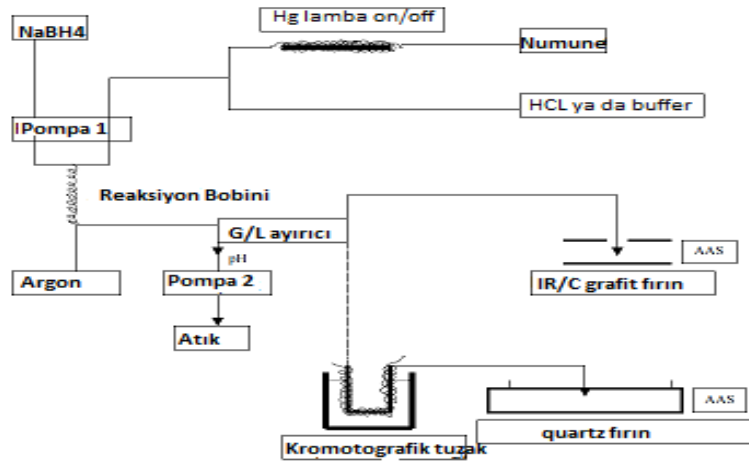
15 mL'lik polietilen tüpler içerisinde 9 mL, 29 mmol sitrik asit ile 1000 mg'lık standart çözeltilerden hazırlanan 1 mL'lik Sb(V) ve Sb(III) çözeltileri karıştırılmıştır. Kompleksleşmenin tamamlanması için oda sıcaklığında 15 dakika boyunca kompleksleşme sonrası Sb konsantrasyonu 100 µg/ mL olana kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu çözeltiler 26 mmol sitrik asit ile gerekli konsantrasyona gelene dek seyreltilme işlemine tabi tutulmuştur.

Alt tayin sınırları sırası ile Sb(III) ve Sb(V) için 0,05 µg/L ve 0,07 µg/L olarak tespit edilmiştir. Analizi yapılan antimonların 1,0- 250 µg/L aralığında kalibrasyon eğrileri lineerlik göstermiştir. Geliştirilen metot APM örneği içerisindeki toksik antimon türlerinin ilk seferde tayin edilebilmesi için uygundur.

Jean Yves Cabon vd. (2003) yılında, sürekli akışa enjeksiyonlu hidrür oluşumlu atomik absorpsiyon yöntemi ile deniz suyu içerisindeki başlıca antimon türlerinin tayini isimli bir çalışma yapmışlardır. Deniz suyu içerisindeki başlıca antimon türlerinin sınıflandırılması için sürekli akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma tekniği, atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş ve tekniğin kapasitesi ve sınırları araştırılmış, özenginleştirme tekniği incelenmiştir.

Genel olarak deniz suyunda tespit edilen antimon konsantrasyonu, kullanılan cihazın alt tayin sınırından daha düşük olduğu için bir ön-zenginleştirme/ayırma basamağına başvurulmuştur. Alt tayin sınırını daha aşağı çekmek için 25-400 mL hacimlerinde numuneye ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmada on-line teknik, numune analizinde kapalı sistemlerde çalışılması, transfer edilirken daha az kontaminasyona maruz kalması ayrıca ısıtma, reaktant eklemede kolaylık sağlaması sebebi ile tercih edilmiştir. Çalışmada

atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin öncesi antimonun önzenginleştirme/ayırma işlemleri için hidrür türlerin modifiye grafit tüpe toplanılması gerçekleştirilmiştir. İkinci teknikte ise hidrür oluşumu, elektrikle ısıtılmış quartz fırın ve AAS sistemi ile eşleştirilmiştir. Şekil 2.4' de FGIH'ın sistematik diyagramı, yerinde toplama, GFAAS ya da kriyojenik kromotografik tuzak, QFAAS sisteminin gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4 FGIH'ın sistematik diyagramı, yerinde toplama, GFAAS ya da kriyojenik kromotografik tuzak, QFAAS sistem

Sürekli akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sonrası üzeri iridyumla kaplanmış grafit tüpüne toplandıktan sonra, antimon grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin edilmiştir. Seçici hidrür oluşturma ve on-line UV foto oksidasyon kullanımı ile deniz suyundaki toplam ve Sb(III)'ün belirlenmesi için kabul gören alt tayin sınırları 2,5 mL deniz suyunda Sb(III) için 5 ng/L ve Sb(V) için 10 ng/L elde edilmiştir. Deniz suyu örneklerinin analizi, önemli biyolojik aktivitelerin varlığında dahi Sb(V)'in baskın tür olduğunu göstermiştir.

Rojas vd. (2006) yılında, akış enjeksiyonlu elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile antimonun türlendirilmesinde bir iyon değiştirici yöntem adlı yaptıkları çalışmada, örnek ile dolu bir mikro-kolon otosampler kol ucu değiştirilerek basit bir önzenginleştirme sistemi Amberlit IRA-910 ve 1,5-bis (di-2-piridil) metilen tbiocarbohidrazide (DPHT-jel) ile işlevselleştirilmiş silika jel kelatlayıcı ajan, sırasıyla

Sb(V) ve toplam antimon tayini için geliştirilmiştir. Örneğin pH'sını etkileyen faktörler, iyonik kararlılık, konstrasyon ve eluent hacmi, numune akış hızı, örnek yüklenme süresi ve önzenginleştirme sırasında meydana gelen matriks etkileri incelenmiştir. Metot farklı örneklerdeki antimonun türleştirilmesinde uygulanmıştır.

Sb(V)'in önzenginleştirilmesinde Dowex 50W×8 , Dowex 1× 8- 200 ve Amberlite IRA 910 gibi bir çok aniyonik reçine test edilmiştir. Bu reçinelerden değişik metal iyon kompleksleri için geniş bir pH aralığında stabil kalması (0-13), en iyi önzenginleştirme sonuçlarının elde edilmesi nedeni ile sorbent malzeme olarak Amberlite IRA 910 seçilmiştir. pH etkisi incelendiğinde pH=7,1'de iki kolondaki iki antimon türü içinde en uygun tayin şartlarının olduğu tespit edilmiştir.

Slavomir Garbos vd. (1996) yılında, önzenginleştirilen inorganik antimon türlerinin polyorgs 31'de emilimini takiben atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi adlı bir çalışma yapmışlardır. İnorganik antimonun türlendirilmesi, tayin edilmesi ve pH kontrollü şartlarda Sb(III) ve Sb(V)'ye seçici kompleks emici Polyorgs 31'de emilimine dayalı bir yöntem tanımlanmıştır. ng.L^{-1} seviyesinde antimonun'un inorganik formlarının tayininde amidoksim ve amin fonksiyonel gruplarından oluşan polyorg 31 de pH=2 de Sb(III) ve Sb(V)'in pH=10 da ise, sadece Sb(III)'ün emilimleri ile nicel olarak analiz edilebilmektedir.

Önzenginleştirme basamağından sonra sorbent süspansiyon formunda grafit fırına enjekte edilir ve antimon sinyali atomik absorpsiyonda ölçülür. Polyorgs 31'de absorplanan antimon, elektrotermal atomizasyonu ile birlikte absorbant önderişim süreci de en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Önzenginleştirme faktörü (200 mL örnek hacmi) yaklaşık olarak 50, Sb'nin tayininde optimize edilen şartlar altında tayin sınırları pH=2'de 30-34 ng.L^{-1} ve pH=10 da, Sb(V) için 31 ng.L^{-1} olarak belirlenmiştir. Hem pH=2 hem de pH=10 da 0,2 ppb konsantrasyon seviyesinde antimon analizinde analiz hassasiyeti % 5'in altında kalmaktadır. Yöntem musluk suyu ve kar suyu örneklerindeki inorganik antimon türlerinin analiz edilmesinde uygulanmıştır.

Katalin Zih-Perényi vd. (2008) yılında, katı faz şelat ekstraksiyonu ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometri için farmasotik örnekler ve su örneklerindeki antimonun ayrılması adlı bir çalışma yapmışlardır. Şelat selülozunun kullanımı ile birlikte Sb(III) ve Sb(V)'in ayrılması işlemini gelişmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Sb(V) alımının $\mu\text{g.L}^{-1}$ konsantrasyon limitinde önemsiz olduğu asidik pH da Sb(III) imino diasetik –etil selülozda ayrı ayrı önderiştirilmiştir. Ayrıca Sb türlerinin her ikisi içinde Sb(III) ve Sb(V), 2,2 diaminodietilamin selülozunun klorit formunda önderiştirilmiştir. Antimon tayini için bu katı faz ekstraksiyon işlemi grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresiyle (SPE-GFAAS) birleştirilerek ölçümlene yapılmıştır. Organik ve inorganik çeşitlerin (10 bileşik) farmasotik bileşiklerinin ve benzer şekilde mineral suyu örneklerinin (20 çeşit) analizi yapılmıştır.

Sulu madde çözeltilisinde ve su örneğinde 25-kat ön zenginleştirme tayin limitleri sırasıyla Sb(III) için $0,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ ve Sb(V) için $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ bulunmuştur. Fosforik asitte baskın form Sb(III) iken toplam Sb'nin çoğunlukla Sb(V) formunda, fosfat içeren farmasotiklerde tayin edilebileceği tespit edilmiştir. Bütün Sb türlerinin tayin sınırı altında olduğunda SPE-GFAAS metodunun Sb(III) tayininde potansiyel kullanılabilirliği fire maddelerin geri dönüşümü sayesinde sağlanabilmiştir. Uluslararası organizasyonların ortaya koyduğu izin verilen Sb limitlerine göre bu metota göre tayin yapılabilmektedir.

Zhefeng Fan. (2005) yılında, CPE (Cloud point extraction) yöntemi ile ayırma/özümlendirme sonrasında Sb(III) ve Sb(V)'in alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi adlı bir çalışma yapmıştır. Sb(III) ve Sb(V) türlerinin CPE ile ayırma/özümlendirme sonrasında FAAS ile analizi edilmesinde hassas, basit bir yöntem geliştirilmiştir. Sistem sıcaklığının CPE'dan daha yüksek olduğu zaman N-BPHA ile birlikte Sb(III), Sb(V) sulu fazda olduğunda surfaktança zengin faza geçebilmektedir. Surfaktança zengin fazdaki Sb(III), FAAS ile analiz edilmiş ve Sb(V) L-sistein'le Sb(III)'e indirgenmesi sonrası toplam antimondan Sb(III)'ün çıkarılması ile hesaplanmıştır. CPE'yi etkileyen başlıca faktörler, örneğin pH, BPHA konsantrasyonu ve Triton X-114, denge sıcaklığı ve zaman sistematik olarak araştırılmıştır. Optimize

edilen şartlar altında tayin sınırları (3σ) Sb(III) için 1,82 ng/mL ve Sb(toplam) için 2,08 ng/mL, bağıl standart sapma Sb(III) için % 2,06 Sb (toplam için) % 2,2 dir.

Çizelge 2.2 Farklı konsantrasyon oranlarında antimon(III) ve antimon(V)'in geri kazanım oranları

Sb(III)/Sb(V)	Sb(III)			Sb(Toplam)	
	Bilinen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
2	20	19,8±0,98	99,0	28,6±0,97	95,3
4	40	41,3±1,83	103,3	39,2±2,53	98,0
8	80	78,6±2,62	98,3	88,9±2,51	98,6
10	100	98,2±3,14	98,2	109,3±2,87	99,4

Belirlenen metot antimonun türlendirilmesinde yapay deniz suyu ve çeşitli kirli su örneklerine uygulanmış % 95,3-106 oranında bir geri kazanım elde edilmiştir. Teknik referans su malzemeleri ile doğrulanmış ve sertifikalı değerler ile büyük ölçüde örtüşmüştür.

Zhefeng Fan (2006) yılında, toplam antimon ve antimon(III) tayininde elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş tek damla mikro ekstraksiyon yöntemi ile tayini adlı bir çalışma yapmıştır. ETAAS, Rh kalıcı modifier ile birlikte *N*-benzoil-*N*-fenilhidroksiamin (BPHA)-kloroform tek damla ile ön deriştirme ve ayırma sonrasında sırası ile Sb(III) ve toplam Sb tayini için basit ve hassas bir metot geliştirilmiştir. Piroliz ve atomizasyon sıcaklıkları, çözücü tipi, pH, BPHA konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, damla büyüklüğü, karıştırma zamanı ve örnek hacmi gibi parametreler araştırılmıştır. Çizelge 2.3'de Sb(III) ve Sb(V)'in farklı oranlarında Sb(III) ve toplam antimonun geri kazanım yüzdeleri verilmiştir ($n=3$).

Çizelge 2.3 Sb(III) ve Sb(V)'in farklı konsantrasyon oranlarında Sb(III) ve toplam antimonun geri kazanım yüzdeleri (n=3)

Sb(III)/Sb(V)	Sb(III)			Sb(Toplam)	
	Bilinen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) Geri Kazanım	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) Geri Kazanım
1	0,4	0,373±0,012	93,3	0,769±0,012	96,1
4	1,6	1,52±0,09	95,0	1,98±0,18	99,0
6	2,4	2,46±0,16	103	2,76±0,11	98,6
10	3,0	2,86±0,19	96,3	3,38±0,22	102

Çizelge 2.4 Su numunelerindeki Sb (III), Sb(V) ve toplam antimon türleri için analitik sonuçlar (ortalama \pm S.D, n=3)

Numune	Bilinen($\mu\text{g L}^{-1}$)		Bulunan($\mu\text{g L}^{-1}$)		(%) Geri Kazanım	
	Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	ToplamSb	Sb(III)	Sb(V)
Nehir	0	0	<LOD	0,236±0,008	-	-
Suyu	0,2	0,2	0,203±0,008	0,621±0,028	102	91,0
	0,4	0,4	0,384±0,011	1,040±0,096	96,0	105
Deniz	0	0	<LOD	0,189±0,033	-	-
Suyu	0,2	0,2	0,198±0,009	0,618±0,015	99,0	92,0
	0,4	0,4	0,400±0,012	0,998±0,011	100	90,5

Optimize edilmiş deneysel şartlar altında, tayin sınırları (3σ) sırası ile Sb(III) için 8,0 ng/L toplam Sb için 9,2 ng/L şeklindedir. Bağlı standart sapmalar sırası ile Sb(III) için % 6,6, toplam antimon ($c=0,2$ ng/L $n=7$) için % 7,1 dir. Zenginleştirme faktörü 96 dır. Geliştirilen metot başarılı bir şekilde doğal sulardaki Sb(III) ve toplam Sb tayininde uygulanmıştır.

E. Bolea vd. (2006) yılında; elektrokimyasal hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi ile on-line uzaklaştırıcı sistemle yüksek demir bileşiminde şelatlayıcı reçine kullanarak numunede antimon tayini adlı bir ęalıřma yapmışlardır. Elektrokimyasal stibin oluşumunda demirin girişim etkilerini gidermek amağlanmıştır. şelatlayıcı reçine Chelex 100 kolonu, akış enjeksiyonlu sistemle birleştirilmiş ve elektrokimyasal hidrür oluşturmali kuvartz tüp atomik absorpsiyon spektrometresi ile eşleştirilmiştir. Optimal şartlar altında demir, Fe(II) gibi, yaklaşık olarak % 99,9 oranında yüksek bir verimlilikle kolonda alıkonulmuştur. Aynı şartlar altında Sb(III) için kayda değer bir alıkonma olmadığı gözlemlenmiştir. Ortak merkezde konumlanmış ve camsı aę yapıda olan karbon katotu ile birlikte elektrokimyasal hidrür oluşturucu birlikte ęalıřtırılmıřtır. Sistem, 400 mg/L'ye kadar varan demir konsantrasyonu varlığında dahi ng/mL oranlarında antimon analizi yapmak için uygun bulunmuştur.

Prosedür referans malzeme olarak % 4'lük (öznenginleştirme/öznenginleştirme) oranında ve Fe/Sb oranı 4000:1 olan toplam antimon sinyalinii elektrokimyasal hidrür oluşturmalii sistemde bastıran, PAC S-2 adlı referans malzeme olan deniz sedmanlarının analizi ile doğrulanmıştır.

Yüksek demir bileşimli (% 0,7 öznenginleştirme/öznenginleştirme) numunelerde analiz edilmiştir. Sırası ile tayin edilen antimon konsantrasyonları ile sertifikalı değerlerin büyük ölçüde ölçüştüğü tespit edilmiştir.

Toshio Kubota vd. (2000) yılında; doğal sulardaki antimon bileşiminin aktive edilmiş karbon ile antimon (III)-pirogal kompleks olarak toplanması sonrasında grafit fırınlı atomik absorpsiyon ile tayini adlı bir ęalıřma yapmışlardır. Antimon(III) aktive edilmiş karbonla antimon(III)-Pirogal kompleks olarak önderiştirilmiştir. Öznenginleştirme öncesinde potasyum iyodür ve askorbik asitle antimon(V), antimon(III)'e indirgenmiştir. Aktif karbonla absorbe edilen antimon, aktif karbon süspansiyonu gibi grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmiştir. Metot farklı miktarlarda eser miktarda antimon içeren doğal su örneklarine uygulanmıştır.

Antimon komplekslerinin ekstraksiyonu ön zenginleştirme için kullanılmıştır. Çalışmada bazı yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Çizelge 2.5'de bazı yabancı iyonların varlığında Sb(III) ve Sb(V) geri kazanım yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 2.5 Bazı yabancı iyonların varlığında Sb(III) ve Sb(V) geri kazanım yüzdeleri

İyon	Konsantrasyon mg/L	% Geri Kazanım	
		Sb(III)	Sb(V)
Na(I)	$1,1 \times 10^{-4}$	101	107
Mg(II)	$2,0 \times 10^2$	103	94
K(I)	$4,2 \times 10^2$	110	94
Ca(II)	$4,3 \times 10^2$	101	100
Al(III)	0,5	110	104
Si(IV)	0,01	99	101
Fe(II)	0,01	99	107
Fe(III)	0,01	93	102
Co(III)	1	100	91
As(III)	0,01	109	108
As(V)	0,01	91	98
Bi(III)	0,01	97	106
Pb(II)	0,002	91	95
Cu(II)	0,005	104	104
Ni(II)	0,005	110	101
Zn(II)	0,01	101	104
Mn(II)	0,005	96	103
Cr(III)	0,001	97	96
Sr(II)	10	97	103
Mo(VI)	0,002	95	91

100 mL ve 1000 mL içerisindeki 0.5 µg Sb(III) ihtiva eden çözeltilere 50–200 mg aktif karbon pH 2,5 da eklenmiş ve aktif karbon tarafından bütün miktar adsorbe edilmiştir. Buna rağmen çok az miktarda Sb(V) aktif karbon tarafından adsorbe edilmiştir. Bunun dışında karıştırma zamanının aktif karbon tarafından tutulma kapasitesine etkisi araştırılmış olup, 1 dakikalık bir karıştırma neticesinde tüm Sb(III) AC'ye adsorbe olmasına rağmen, 1 ila 10 dakikalık bir karıştırmada çok az miktar Sb(V) adsorbe edilmiştir. 15 dakikadan daha fazla karıştırmada ise, geri kazanım yüzdelerinin daha

fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmada pyrogallol ve AC miktar etkilerinin verim üzerindeki etkisi, asitliğin antimonun adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Ghaedi vd. (2009) yılında, aktif karbona yüklenmiş bis (2-hidroksi asetofenon) etilendiamin üzerindeki eser miktarda ağır metal iyonlarının ayrılması ve önzenginleştirilmesi adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bazı besin numunelerinde bulunan eser miktarda ağır metal iyonlarının eş zamanlı önzenginleştirilmesi için basit ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, aktif karbon üzerine yüklenmiş bis(2-hidroksi asetofenon)etilendiaminden Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorplanması üzerine kurulmuştur. Aktif karbon üzerinde adsorplanan metaller aseton içinde 2 mol.L⁻¹ nitrik asit kullanılarak elue edilmiştir.

pH ve numune hacmi ile ilgili analitik parametrelerin etkileri üzerine çalışılmıştır. Ortamdaki iyonların analit iyonlarının verimliliğine etkisi de araştırılmıştır. Analitlerin geri kazanım verimi genelde % 94'ten yüksektir. Yöntem doğal su numuneleri içeren gerçek numunelerde bulunan metal içeriklerinin analizine başarıyla uygulanmıştır.

Y. Petit de Pena vd. (2001) yılında canlı doku ve kan örneklerindeki Sb(III) ve Sb(V)'in akış enjeksiyonlu-hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Çevresel ve klinik çalışmalarda antimonun türlendirilmesi insan sağlığı üzerindeki etkileri ve oksidasyon basamağına bağlı olarak toksik ve biyolojik davranışlardan dolayı esastır. Literatürlerde çok fazla değişik matriks örneklerinde örneğin su, kan, serum gibi örneklerde antimonun türlendirilmesinde yönelik çalışmalar vardır. Buna rağmen katı biyolojik numunelerdeki antimonun türlendirilmesinde akış enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi ile entegre edilerek yapılan bir çalışma olmaması sebebi ile tercih edilmiştir. Canlı dokularda bulunan antimonun türlendirilmesinde yeni bir analitik prosedür tanımlanmıştır. Bu amaçla, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile numunelerin şartlandırılması ve tayin edilmesinde akış enjeksiyonlu sistem geliştirilmiştir.

Yöntem sırası ile Sb(III) ve Sb(V)'nin katı iyophizide kan ve hamster canlı dokularından 1,5 mol/L asetik asit ve 0,5 mol sülfirik asitle ekstrakte edilmesi ile yapılır. Stibin oluşturmak amacı ile Sb(V)'in Sb(III)'e indirgenmesi L-sistein ile online ön indirgenme yapılarak sonuç vermektedir. Lineer aralıklar Sb(III) ve Sb(V) için sırası ile 2,5- 20 ve 1,0-25 µg/L dir. Gözlenebilme sınırı (3σ), Sb(III) için 1,0 µg/L, Sb(V) için ise 0,5 µg/L olarak ölçümlenmiştir. Bağlı standart sapma değerleri ise 15 bağımsız ölçüm için Sb(III) ve Sb(V) için sırası ile % 2,1 ve % 1,8 dir. Antimonun türlerinden tek birinin katılımı ile sığırlardan alınan numunelerindeki geri kazanım oranları Sb(III) için % 98 ve % 100 arasındadır. Sb(V) için ise 100 ve % 103 arasında değişmektedir. Her iki türün katılması ile ölçümlenen numunelerde geri kazanım oranları % 97 ila % 103 arasında bir değer almaktadır. Yapılan çalışmada bu faktör göz önünde tutularak analit ve matriks arasındaki anyon partikül büyüklüğü ekstraksiyonda kullanılan asit karıştırma etkinliği, asitle muamele sürecinde numunenin maruz kalma süreci gibi bir çok etken araştırılmıştır.

Akl vd. (2004) yılında, doğal sulu sistemler de dokuz eser ağır metalin ayrılması ve önzenginleştirilmesi için organik olarak modifiye edilen silika jel ve atomik absorpsiyon spektrometrisinin kullanılması adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 5-formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit-bağlı silika jel şelat absorbandi (FCPASASG) aminopropil silika jel (APSG) ve 5-formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit (FCPASA) arasında hızlı tek basamaklı ve çok basit bir reaksiyona göre sentezlenmiş ve bunun absorpsiyon karakterizasyonu detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Dokuz eser metal, Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) ve Ni(II) pH 7,0-8,0 de doğal sulu sistemlerde absorban tarafından absorplanmıştır. Absorplanan metal iyonları 1M HNO₃ veya 0,05M Na₂EDTA ile kolayca ayrılmıştır. Dağılma katsayısı K_d ve dengede absorban üzerinde araştırılan metal iyonlarının yüzde konsantrasyonu CM,eqm % (geri kazanım,%R) deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Dağılma katsayısının logaritmasının değeri logK_d 3,7-6,4'tür. Bazı yabancı iyonlar dokuz metal iyonunun AAS ile tayini ve önzenginleştirilmesinde küçük girişim etkilerine neden olmuştur. FCPASASG'in absorpsiyon kapasitesi 0,32-0,43 meq g⁻¹ tir. Absorbanın (FCPASASG), C ve N element analizi 0,82 mmol.g⁻¹ lik bir yüzey

yaklaşımı hesaplanmasını sağlamıştır. Bu değer karşılaştırıldığında azo bileşikleri için iyi bir değer elde edilmiştir. Absorban ve onun metal şelat formları IR, UV, TG, DTG ve potansiyometrik titrasyonla karakterize edilmiştir. FCPASASG absorbanı ve araştırılan metal iyonları arasındaki şelatlaşma durumu bu metal iyonları ile salisilik ve/veya FCPASASG absorbanının merkezindeki karboksifenilazo şelatlaşmasının reaksiyonundan dolayı önerilmiştir. Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) ve Ni(II)'nin nanogram konsantrasyonları (0,07-0,14 ng mL⁻¹) 100 özenginleştirme faktörü ile kolayca tayin edilebilmiştir.

Hashemi vd. (2000) yılında; yeni O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika jel membran diskleri üzerinden eser miktardaki kurşunun ayrılması, özenginleştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayinini açıklayan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada ultra eser miktarda kurşun iyonlarının zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu için hızlı ve uygun bir metot geliştirilmiştir. Son zamanlarda sentezlenen O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika jel diskler modifiye edilmiştir. Schiff bazı tiyofen-2-tiyofenkarbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)] N-N'-bis(2-tienilmetilen),L)'den türetilmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kurşun iyonları tayin edilmiştir.

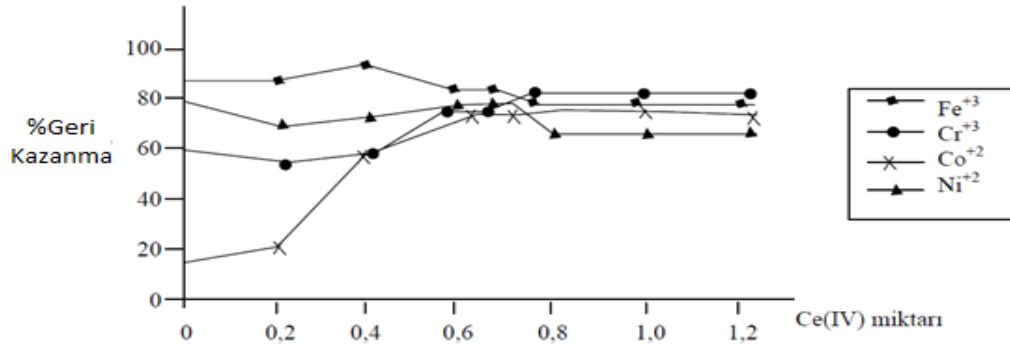
Tuba Özkan (2007) yılında, Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki demir, nikel, kobalt ve kromun birlikte çöktürme/özenginleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini adlı bir çalışma yapmıştır. Kahramanmaraş ilinin değişik bölgelerinden alınan su örneklerinde (içme suyu, sulama suyu, atık su, akarsu ve kaynak suyu) ön zenginleştirme yöntemi kullanılarak eser element (Fe, Ni, Co ve Cr) analizleri yapılmıştır. Numunelerde Kobalt (Co) ve Krom (Cr) konsantrasyonlarının ölçülebilir seviyenin altında olduğu, buna rağmen Demir (Fe) ve Nikel (Ni) konsantrasyonlarının bu elementlere oranla daha fazla olduğu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) cihazıyla ölçülmüştür.

Yapılan çalışmada şehir merkezinden alınan su numunelerinde, şehrin dışında alınan su numunelerine göre (Fe) ve (Ni) miktarının oldukça fazla olduğu tespit edilmiştir. Hasancıklı köyü (şehir dışı) civarından alınan su örneklerinde Fe'in ortalama değeri:

0,0684±0,0044 mg/L ve Ni'in ortalama değeri: 0,0082±0,0044 mg/L, Otogar – KSÜ Avşar Yerleşkesi (şehir merkezi) arasından alınan su örneklerinde Fe'in ortalama değeri: 0,0882±0,0018 mg/L ve Ni'in ortalama değeri: 0,0062±0,0016 mg/L olarak ölçümlenmiştir.

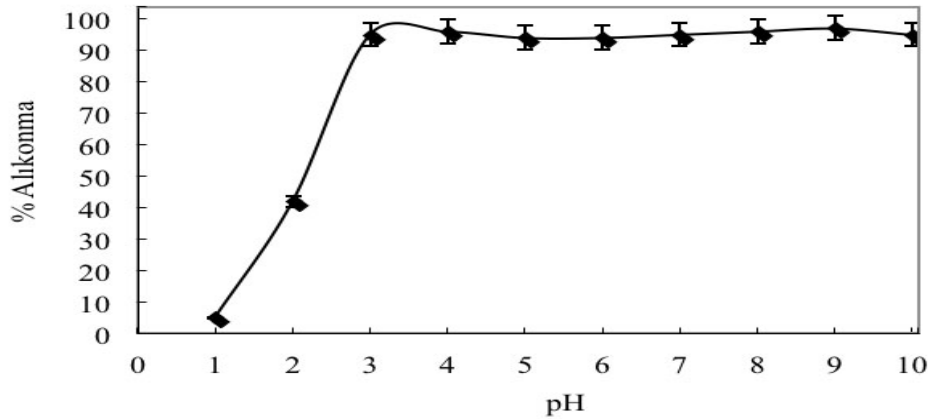
Ana amacın su örneklerindeki eser maddelerin kantitatif analizi olmakla beraber, bunun yanında birlikte çöktürme yönteminin numunelere uygulanıp uygulanmamasının analiz sonuçlarını nasıl etkilediği de tespit edilmiştir. Bunun için 10 farklı yerden ikişer adet, 4 farklı yerden üçer adet numune alınmış, numunelerden ikisine çöktürücü reaktif içeren $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi ilave edilmiş ve analizi yapılacak olan Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cr^{3+} elementlerinin taşıyıcı reaktif üzerinde toplanması sağlanmıştır. Çökelek uygun yöntemler kullanılarak çözeltiden ayrılmıştır. Hapsedilen bu maddeler derişik nitrik asit (HNO_3)'te çözülerek analize hazır hale getirilmiştir. Diğer örneklere ise, çöktürücü reaktif ilave edilmeden muamele yapılmış (% 2 nitrik asitli çözelti hazırlanmış) ve analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

Birlikte çöktürme yönteminde, incelenen eser elementlerin geri kazanma değerlerine taşıyıcı element miktarının etkisi de incelenmiştir. Bunun için, NaOH ile pH'sı 10,5'e ayarlanan standart çözeltilere, Ce(IV) miktarı 0-800 µg arasında değiştirilerek birlikte çöktürme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri aşağıda gösterilmiştir. Şekil 2.5'te Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} 'nin geri kazanma değerlerinin Ce(IV) miktarı ile değişimi verilmiştir.



Şekil 2.5 Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Co^{2+} 'nin geri kazanma değerlerinin Ce(IV) miktarı ile değişimi

Pablo H. Pacheo vd. 2007 yılında, idrar içerisindeki inorganik antimonun önzenginleştirilmesi sonrası full otomatik sistem ile tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Antimonun önderiştirilmesi ve türlendirilmesi için L-metionin kontrollü olarak cam gözeneğe sabitlendirilmiştir. Tamamen otomatik, yerinde hidrür oluşturma sistemi ve ICP-OES ile birlikte uygulanmıştır. Sb(V) hiçbir şekilde alıkonulmazken, Sb(III) pH=10 da sabitlenerek aminoasit içeren kolonda seçici olarak alıkonulmuştur. % 30'luk HCl çözeltisi, sıyırma çözeltisi (hareketli faz) olarak kullanılmıştır. Antimon tayini öncesinde, tiyöüre ile ön indirgeme basamağı gerekli görülmüştür. On-line pH ayarlama ve ön-indirgeme tamamen otomatik sistemlerde başarılmıştır. 10 mL sulu çözelti önzenginleştirme için % 2'lik bağıl standart sapma ile alt tayin sınırı 70 ng/L dir. Her saat, 23 numune sisteme ulaştırılıp, 10 mL numune sistemden geçirildiğinde 20 zenginleştirme faktörü başarı ile elde edilmiştir. Metot idrar içerisindeki Sb(III) ve toplam antimon tayininde başarı ile uygulanmıştır. Şekil 2.6'da çözeltinin pH değerine bağlı olarak Sb(III)'ün alıkonma yüzdesi (Çözelti hacmi: 10 mL, Sb(III) miktarı: 0,5 mg.L⁻¹ verilmiştir.



Şekil 2.6 Çözeltinin pH değerine bağlı olarak Sb(III)'ün alıkonma yüzdesi. Çözelti hacmi: 10 mL, Sb(III) miktarı: 0,5 mg.L⁻¹

Baytak vd. (2006) yılında, yapılan bu çalışmada Schiff bazı piridin-2-karbaldhit tiyosemikarbazon (PCTSC) metal iyonlarının ekstraksiyonunda ve katı faz ekstraksiyonunda metal iyonlarının yüzeye seçici bağlanmasında şelatlaştırıcı madde olarak kullanılmıştır. Tiyosemikarbazon genellikle şelatlaştırıcı madde olarak metallerle, kükürt ve hidrazin azot atomları ile bağlandığı çalışmada belirtilmiştir.

Çalışmada Cr(III) ve Fe(III) elementlerinin büyük hacimlerde su numunelerinden önderiştirilmesi için uygun bir kolon zenginleştirme metodu araştırılmıştır. Amberlite-XAD-4 reçine üzerine PCTSC'nin adsorbe edilmesiyle katı faz olarak kullanılmıştır. Önerilen zenginleştirme ve tayin metodunda musluk suyu, nehir suyu ve baraj suyu kullanılmıştır. Bu su numunelerine başvurulmasından önce standart numuneler ile çalışılmıştır. 100 mL konsantrasyonları bilinen (Fe 50 µg ve Cr 30 µg içeren) numunelerin ilk önce HCl ve NH₃ ile pH ayarı yapılmıştır. Daha sonra 0,5 mL 0,01 M piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon standart sulu çözeltilere metal-şelat yapısı oluşturulması için eklenmiştir. Amberlite XAD reçine üzerine metaller PCTSC şelat yapısı şeklinde adsorbe edilmiştir. 10 mL 1 M HCl ile reçine üzerinden metaller sıyrılmıştır. Eluent alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin edilmiştir. Katı faz, pH, sıyırma çözeltilisinin çeşidi, numune hacmi, akış hızı gibi çeşitli analitik parametreler verimli analit ekstraksiyonu için araştırılmıştır. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanım değerleri optimum şartlar altında sırasıyla % 99 ± 1 ve % 98 ±2 olarak bulunmuştur. Fe(III) ve Cr(III) iyonları 25 kat deriştirilmiştir. Fe(III) ve Cr(III) iyonları için sırasıyla tayin limitleri 4,1 ve 3,72 µg/L olarak verilmiştir.

Zhong-xi Li vd. (2005) yılında, biyolojik numunelerde eser miktarda arsenik, antimon bizmut ve selenyumun dört kanallı hidrür üretimli atomik floresans spektrometrisiyle tayinini çalışmışlardır. Bu çalışmada, biyolojik numunelerde eser miktarda arsenik antimon, bizmut ve selenyumun dört kanallı hidrür üretimli dağılmamış atomik floresans spektrometrisiyle eş zamanlı tayini için yeni ve örnek bir teknik geliştirilmiştir. Kullanılan cihazlar ve arsenik, antimon, bizmut ve selenyumun hidrür tekniği için koşullar optimize edilmiştir. Altı değerlikli selenyumunu dört değerlikli hale indirmek için numune 6 mol.L⁻¹ HCl ile ısıtılmış ve sonra beş değerlikli As ve Sb'u üç değerlikli hale indirmek için 0,05 mol.L⁻¹ tiyöüre eklenmiştir. Birlikte bulunan girişim yapan iyonlar değerlendirilmiştir.

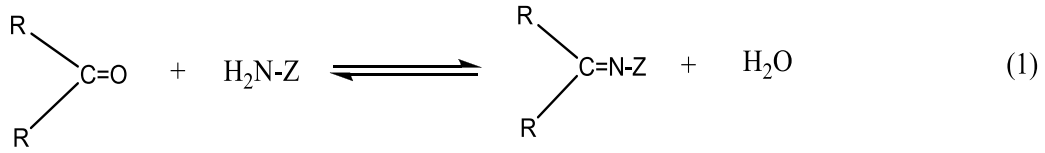
Optimum koşullar altında As, Sb, Bi ve Se için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,03, 0,04 0,04 ve 0,03 ng.mL⁻¹ olarak tayin edilmiştir. 5 ng.mL⁻¹ As, Sb, Bi ve Se için yedi tekrarla elde edilen kesinlik değerleri sırasıyla; % 0,9, % 1,2, % 1,3 ve % 1,5 bağlı standart sapmayla elde edilmiştir. Önerilen yöntem bir seri Çin sertifikalı biyolojik

materyal içerisindeki As, Sb, Bi ve Se'un basit sulu standart kalibrasyon tekniği kullanılarak eş zamanlı tayinine başarıyla uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar sertifikalı değerlerle iyi bir uyum göstermiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

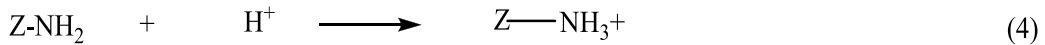
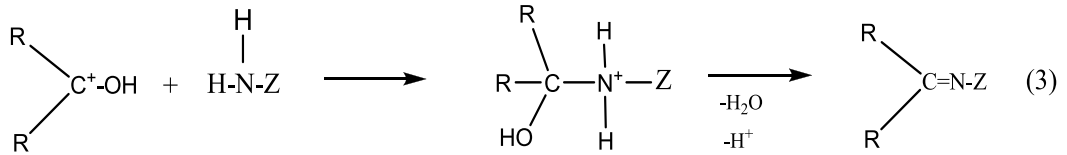
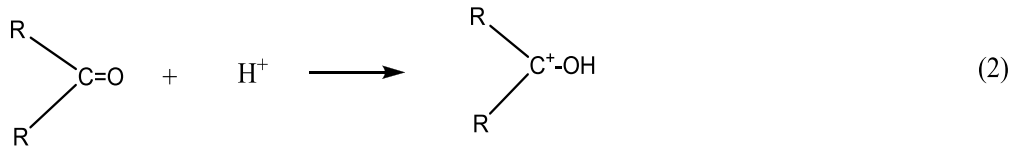
3.1 Schiff Bazları

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı oluşturur. Bu bağa azometin veya imin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağa azometin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Kürekçi 2011). Şekil 3.1'de kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması verilmiştir.



Şekil 3.1 Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması

R ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise, azometin bileşiği o kadar kararlıdır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür. Bu yüzden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde ortamın pH'ı çok etkilidir. Reaksiyonların pH'a bağıllığı şekilde verilmiştir (Eylenoğlu 2008). Şekil 3.2'de reaksiyonların pH'a bağıllığı gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Reaksiyonların pH'a bağıllığı

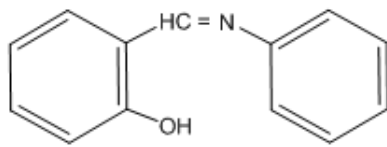
Reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak reaksiyonda da verildiği gibi protonun fazlasından kaçınılmalıdır. Eşitlik 2’de görüldüğü gibi H^+ iyonu reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Her Schiff bazının kendini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu pH’dan uzaklaşırsa, Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrılabilir. Schiff bazları çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930’larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Eylenoğlu 2008).

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması koordinasyon kimyasında yeni bir çalışma alanı açmış ve analitik kimyada metal katyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için yeni yöntemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($C=N$) olarak da bilinmektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna yakın hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grup bulundurması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Eylenoğlu 2008).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer’ den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapıya uygun olarak hazırlanabilmesidir (Kürekçi 2011).

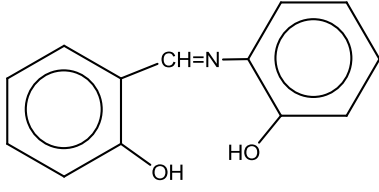
Örneğin;

ON tipinde,



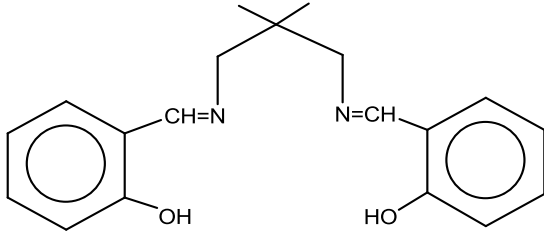
N-Salisiliden anilin

ONO tipinde,



N - Salisiliden - 2 - hidroksi anilin

ONNO tipinde,



Bis-N,N' - (salisiliden) - 2,2' - dimetil - 1,3 propandiamin

ligandlardır. Görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler (Kürekçi 2011). Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 80 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

3.2 Zenginleştirme (Özenginleştirme)

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler ayrıldığından, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür (İnce 2005).

3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri

Zenginleştirme mutlak ve bağıl olmak üzere iki çeşittir. Mutlak zenginleştirmede eser miktardaki bileşenler büyük hacimli numuneden küçük hacimli numuneye taşınır ve eser bileşenlerin miktarı artırılmış olur. Bağıl zenginleştirmede ise, esas girişim yapan makro bileşenlerin yanında eser miktardaki bileşenin oranının artırılmasıdır. Bağıl zenginleştirme, konsantrasyonları önemli derecede farklı bileşenler durumunda ayırmanın özel bir durumu olarak görülebilir. Burada numunenin başlangıç ve son kütleleri arasındaki oran çok önemli değildir. Bağıl zenginleştirmenin asıl amacı analizde matriksin girişim etkisini önlemek amacıyla matriksi uygun toplayıcı (genellikle daha düşük kütleli) ile değiştirmektir (Eyleneoğlu 2008).

3.2.2 Zenginleştirme İşleminin kantitatif özellikleri

Zenginleştirme işlemini tanımlamak için en az 2 tane kantitatif özellik kullanılır. Bunlar geri kazanma (R), zenginleştirme katsayısı (K)'dır. Geri kazanma (R), mevcut olan eser elementin mutlak miktarının fraksiyonunu gösteren boyutsuz bir büyüklüktür ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$R = \frac{q^c}{q^s}$$

Burada;

q^c = eser elementin ölçülen çözeltildeki miktarı (zenginleştirilmiş kısımdaki)

q^s = eser elementin numunedeki toplam miktarı

Geri kazanım genellikle (%) olarak verilir.

$$R = \frac{q^c}{q^s} \times 100$$

Bu özelliğin bilinmesi, tam olmayan ayırmanın sonucu olarak eser elementin kaybı ile birleştirilmiş sistematik bir hata için tayin sonuçlarının düzeltilmesine imkan vermektedir. Örneğin $R = 0,9$ ise, tayin sonucu elde edilen değer $0,9$ 'a bölünmesiyle

elde edilebilir. R, genellikle standart referans maddelerin veya özellikle eser element miktarı bilinen sentetik olarak hazırlanmış numunelerin analizi ile tayin edilir. Özellikle eser elementlerin düşük konsantrasyonları ile çalışırken tayin edilecek eser elementlerin kaybı ve kirlenme ihtimalinin, tayin değerlerini önemli derecede değiştireceği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle bu tür deneyler gerçek zenginleştirme işlemine tam olarak benzeyen kontrollü şartlarda yapılır. R'ye eşit olan diğer şartlar eser elementin zenginleşmesine ve onun özelliğine bağlıdır. Bu durumlar ise, genellikle bilimsel araştırmalarla tespit edilir (Eylenoğlu 2008).

Zenginleştirme katsayısı (K), eser elementin derişik kısımdaki mutlak miktarlarının derişik kısımdaki matriks miktarına oranının, numunedeki benzer orana bölünmesiyle hesaplanır:

$$K = \frac{\frac{qc}{qs}}{\frac{Qc}{Qs}} = R \frac{Qs}{Qc}$$

Burada Qc ve Qs, matriksin sırasıyla zenginleştirilmiş kısımdaki ve numunedeki miktarlarıdır.

$qs \ll Qs$ ve $qc \ll Qc$ olduğunda Qs ve Qc genellikle sırasıyla numunenin toplam kütlesine ve zenginleştirilmiş kütleyle eşit alınır.

R= %100 ise, $K = \frac{Qs}{Qc}$ olur.

Zenginleştirme katsayısı, eser elementlerin kütlesi veya konsantrasyonunu ifade eden analitik sinyale bağlılığı gösteren kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında göz önünde tutulmalıdır. K için bir düzeltme, aynı zamanda diğer metotlarla yapılan kantitatif analizde uygulanır. Birçok kademedeki uygulanan zenginleştirme işlemlerinde, zenginleştirilmiş kütleyle doğrulukla ölçmek zordur (Eylenoğlu 2008).

3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Her bir metodun başarılı bir şekilde uygulanması, bileşenin seçilen fazlardan birine kantitatif olarak taşınması veya homojen bir sistem içine veya sistemin belirli bir kısmına bileşenin toplanması metodun hangi doğrulukla seçildiğine bağlıdır (Kürekçi 2011). Çizelge 3.1’de zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre derişik kısmın faz durumuna göre metotlarının sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Zenginleştirme sırasında sistemin fazı	Derişik kısmın faz durumu	Zenginleştirme metodu
Sıvı-sıvı	Sıvı	Sıvı- sıvı ekstraksiyonu
	Katı	Yakma tayini, Eriyik fazın ekstraksiyonu
Sıvı-katı	Katı	Çöktürme ve birlikte çökme, sorpsiyon, dondurma, matriksin kısmen birikmesi, elektrolitik birikme, tavlama, ıslak mineralleştirme, basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma, süzme, yüzdürme, kristallendirme, kısmen eritme
Sıvı-gaz	Sıvı veya gaz	Buharlaştırma
	Sıvı	Islak mineralleştirme
Sıvı-gaz	Sıvı veya katı	Sorpsiyon
	Gaz	Basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma
Sıvı	Sıvı	Diyaliz, jel süzme, elektrodiyaliz elektrodifüzyon, elektroosmoz, elektroforez
Gaz	Gaz	Termodifüzyon
Sıvı-sıvı-sıvı	Sıvı	Üç faz ekstraksiyonu
Katı-gaz	Katı	Kuru mineralleştirme, gazların süzülmesi, kimyasal taşıma reaksiyonları

3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu

Yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonu metodu kararlı bağlanma ilkesine dayanır. Ekstraksiyon metodu mutlak ve bağıl zenginleştirme işlemi için uygundur. Ekstraksiyon metotları farklı endüstriyel ve doğal numunelerin analizinde eser elementin ayrılması (seçici veya grup) veya matriksin ayrılması için kullanılabilir. Ekstraksiyon işleminin avantajları arasında basit ve hızlı olması, izole edilecek ve zenginleştirilecek elementlerin tipine göre yaygın bir şekilde uygulanabilir olması gösterilebilir (Kürekçi 2011).

Çözücü ekstraksiyonu, maddeleri izole etme, ayırma ve zenginleştirme metodudur. Metodun esası birbiriyle karışmayan iki faz arasında çözünebilen maddelerin dağılmasıdır. En çok su ile bir organik çözücü iki farklı faz olarak kullanılır. Çok kullanılan organik çözücülerin ve çözücülerin bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Kürekçi 2011).

Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Yoğunluk	Kaynama noktası °C	Dielektrik sabiti	Suda çözünürlüğü (%)
n-amil asetat	0,87	149	4,8	0,2
n-butil asetat	0,88	126	5,0	0,5
Etil asetat	0,90	77	6,0	8,6
Aseton	0,89	57	20,7	100
n-amil alkol	0,81	138	13,8	2,2
n-butil alkol	0,81	118	17,1	7,9
Etil alkol	0,79	78	24,3	100
Metil alkol	0,80	65	32,6	100
Benzen	0,89	80	2,3	0,2
Karbondioksit	1,59	77	2,2	0,1
Kloroform	1,50	61	4,8	1,0
Sikloheksan	0,78	81	2,0	0,01

Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri (devam)

Çözücü	Yoğunluk	Kaynama noktası °C	Dielektrik sabiti	Suda çözünürlüğü
Sikloheksanon	0,95	157	8,3	5,0
o-diklorbenzen	1,30	180	9,9	0,01
Dioksan	1,03	101	2,2	100
Di(2-kloretiler)	1,22	178	23,0	1,0
Dietiler	0,72	35	4,3	7,4
Diizopropiler	0,73	68	3,9	0,7
Hegzan	0,66	69	1,9	0,02
1-hegzanol	0,82	155	13,3	0,7
Etilmetil keton	0,81	80	18,5	35
Metilen klorür	1,34	40	9,1	2,0
Mezitol klorür	0,85	129	15,6	3,2
Nitrobenzen	1,21	211	34,8	0,2
1-oktanol	0,83	194	10,3	0,05
Tetrakloretilen	1,63	121	2,3	0,02
Toluen	0,87	111	2,4	0,05
Trikloroetilen	1,46	87	3,4	0,1
o-ksilen	0,88	144	2,6	0,01

Ekstraksiyon işleminin ve ekstrakte edilecek bileşiklerin sınıflandırılması bir analiz için önemlidir. Sınıflandırmanın temelinde organik faza taşınabilecek bileşik esas alınır. Eser elementin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonları;

- Yığın ekstraksiyonu: Ekstrakte edilecek madde bir fazdan sadece karışabilen başka fazlara ekstrakte edilir. Ekstraksiyon çok sık olarak bir ayırma hunisi kullanılarak bir su-organik çözücü içinde gerçekleştirilir.
- Devamlı ekstraksiyon: Ekstraksiyon reaktifinin analizi yapılan çözeltilerin içerisinde devamlı akması ile yapılır (Kürekçi 2011).

3.2.3.2 Dağılma kromatografisi

Dağılma kromatografisinde ekstrakte edilecek bileşik iki faz arasında dağılır. Bu fazlardan birisi bir kolona yerleştirilmiş inert bir taşıyıcı üzerine sabitlenmiş diğeri ise, kolon boyunca hareket eden hareketli bir fazdır. Uygulanan işlemin kimyasal yapısı ekstraksiyonu değiştirmez ancak gerçekleştirilen teknik kromatografik bir tekniktir. Çoğu zaman kolon dağılma kromatografisi genel çözücü ekstraksiyon tekniklerine karşı avantajlara sahiptir. Oldukça benzer özellikteki elementler, basit ekstraksiyonun birçok kez tekrarlanmasıyla ayrılabilirler. Kromatografinin uygulanması ekstraksiyondan daha karmaşık değildir. Kromatografide normal ekstraksiyonda kararlı emülsiyonlar oluşturan organik çözücüler kullanılır. Bileşenlerin dağılma katsayısı elüsyon eğrileri yardımıyla tayin edilir. Bu yöntem dağılma katsayılarının normal metotlarla tayininin zor olduğu durumlarda önemlidir (Kürekçi 2011).

Dağılma kromatografisinin diğer avantajları, mutlak zenginleştirme derecesinin yüksek olması, deneylerin steril ve izole şartlarda gerçekleştirilir olması, seyreltik çözeltilerle çalışılabilir olması ve tanık deney düzeltmesindeki değişimlerin alışlagelmiş ekstraksiyon metotları ile mukayese edilebilir olmasıdır. Dağılma kromatografisi grup ve seçici zenginleştirmeyi gerçekleştirmek için kolaylıkla kontrol edilebilir (Kürekçi 2011)

Ekstraksiyon sisteminin doğru seçilmesiyle ve sulu fazın bileşiminin ayarlanmasıyla, özellikle maskeleyen reaktifinin ilave edilmesi, yükseltgeyiciler, indirgeyiciler ve aynı zamanda kontrollü ayırma şartları ile iyi sonuçlar elde edilebilir. Ayırma şartları, teorik plaka yüksekliği ve plakaların sayısı gibi kromatografi kolonunun parametrelerine bağlıdır. Teorik plaka yüksekliği, kolon içeriğine, taşıyıcının yapısı ve tanecik biçimine

elüsyon hızına, sıcaklığa, ekstraksiyon reaktifinin tipine ve miktarına, nötral çözücülerle karışma derecesine ve sulu fazın bileşimine bağlıdır (Kürekçi 2011).

Alışlagelmiş ekstraksiyon ve dağılma kromatografisinde tayin edilen dağılma katsayıları genellikle birbiri ile uyum içerisindedir. Ancak, deneysel olarak doğrulanabilen bu durum, mümkün olabilen bütün sistemlere ve şartlara uygulanamaz. Bunlardan birisi, ekstraksiyon reaktifinin ve ekstrakte edilebilir kompleksin kromatografik kolondaki aktivitelerinin taşıyıcı ile hareketsiz faz arasındaki reaksiyondan dolayı değişmesi ve ekstraksiyonun dengenin kurulmadığı şartlarda gerçekleştirilmesidir (Kürekçi 2011).

Herhangi bir bileşenin alıkonma hacmi dağılma katsayısından, D , sulu (hareketli), V_w ve organik (hareketsiz), V_o , fazların hacimlerinden hesaplanabilir.

$$V_{max} = V_w + DV_o$$

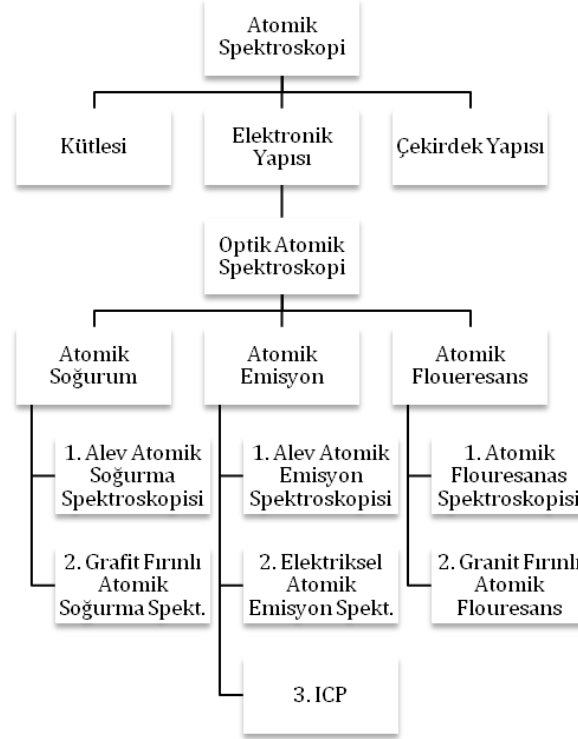
Bu eşitlik, alışlagelmiş ve dinamik ekstraksiyonlarla birleştirilebilir olmasından dolayı önemli bir eşitliktir.

İki veya daha fazla bileşeni ayırmak için bazen ayırma süresini ve analizi yapılacak çözeltilerin hacimlerini azaltarak değişik bileşimde hareketli faz kullanılması tavsiye edilir (Kürekçi 2011).

3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

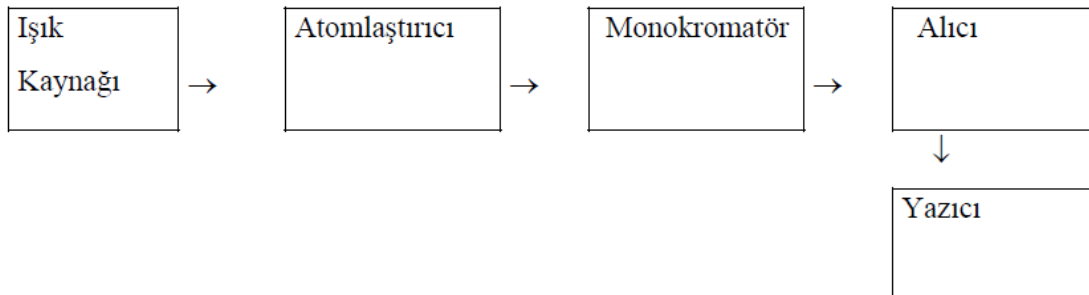
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Temel ilkeleri 19.yy'dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit Fırını Atomik Absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra'da Massmann'ın çalışmalarından sonra başlamıştır (Önal 2005).

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS çok popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır. Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Alevin kullanılması çok eskidir. Şekil 3.3'de atomik spektroskopisi sınıflandırılması verilmiştir (Önal 2005).



Şekil 3.3 Atomik spektroskopinin siniflandırılması

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği absorpsiyon ortamı, monokromatör ve alıcı gibi kısımlardan oluşur. AAS'nin blok şeması şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 AAS'nin blok şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorpsiyon ölçülür (Kunç 1994), (Ebden 1982).

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de esas olarak temel haldeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Belirli sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann Eşitliği ile hesaplanır (Kürekçi 2011).

$$N_i / N_0 = P_i / P_0 e^{-E_i/kT}$$

P_0 : Temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

P_i : Uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

k : Boltzman sabiti

T : Mutlak sıcaklık

E_i : Uyarılma enerjisi

Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Yani absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Gaz haline getirilmiş atomların elektromagnetik ışınmayı absorblaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle atomların absorpsiyon ve de emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS'de her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışımının dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımının dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir (Kürekçi 2011).

3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

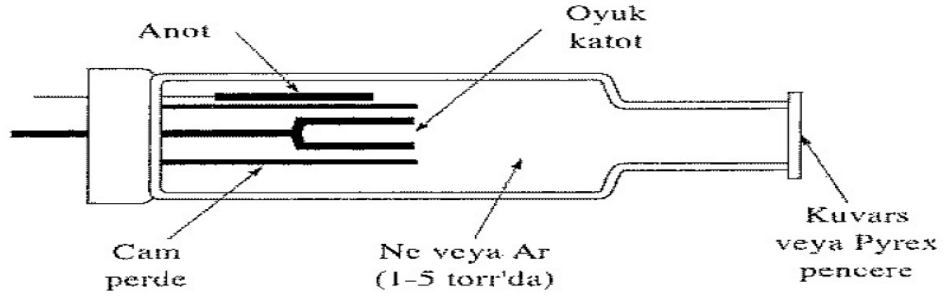
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, sinyal işleyicisi ve göstergedir (Kürekçi 2011).



Şekil 3.5 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

3.3.1.1 Işık kaynakları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Uygulanan 100-400 V'luk gerilimde 2-40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içindeki inert gaz iyonlaşır. Oluşan gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluşturur. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılır. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki ilgili elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Önal 2005).



Şekil 3.6 Oyuk katot lambası

3.3.1.2 Atomlaştırıcılar

Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir aleve bakıldığında zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşimleri bu iki bölgede farklı farklı olmaktadır. Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH CN-) interkanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir (Önal 2005).

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azotprotoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Çizelge 3.3'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir (Önal 2005).

Çizelge 3.3 Alev sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri aleve kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi aleve geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma safhasında kademe kademe nötral atomlar ya da radikallere parçalanır.
- Bu nötral atomların bir bölümü alevde bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal monoksitleri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, hava-yakıt bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış düzeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve elementin uyarma enerjisine bağlı olarak değişir. Her bir elementin en uygun atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceği uygun alev yüksekliği seçilmelidir.

Laminer ya da ön karıştırmalı atomlaştırıcılarda çözeltinin ancak çok az kısmı aleve geçer. Atomlaşma ortamı olarak alevin kullanıldığı sistemlerde aleve ulaşan aerosolde bulunan örneğin yalnızca % 10'u atomlaşabildiğinden dolayı bu sistemlerde duyarlılık

sınırlıdır. Alev gazlarının yüksek miktarı, aleve aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağıl yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevde bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder (Önal 2005).

3.3.2 Uygulamalar

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise, cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Metal analizini gerçekleştirmek amacıyla atomik absorpsiyon spektrometresinde metal çözeltisi içeren numune alevin içerisine yükseltgen gaz karışımı ile birlikte püskürtülür ve atomize edilir. Monokromatörden gelen bir ışık demeti aleve yönlendirilir ve alev içerisinde atomlarına ayrılmış olan element tarafından absorbe edilen ışık miktarı dedektör tarafından belirlenir. Her element için karakteristik olan dalga boyunda absorbe edilen enerjinin miktarı numune içerisindeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) analiz edilir. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir (Kürekçi 2011).

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbiriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO H₂O, O₂, H₂, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünü de oluşur (Kürekçi 2011).

Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler

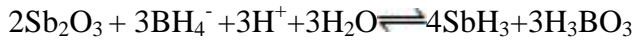
gaz halindeki hidrürlerine dönüştürürler. Hidrür oluşturabilmek için çinko metali ile hidroklorik asit tepkimesi sonucunda elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Cıva ise, oda sıcaklığında buharlaşan bir element olduğu için cıva analizinde ise soğuk buhar yöntemi adı verilen bir sistemde atomlaştırılır. Çözeltiyeye indirgeyici bir reaktif (Sn^{2+}) eklenerek cıva iyonu cıva metaline indirgenir.

Çözelti içerisinde sabit hızla hava geçirilerek cıva buharı kuvars camdan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir (Eyleneoğlu 2008).

3.3.2.1 Hidrür oluşum teknikleri

Hidrür oluşum teknikleri arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Bu toksiklik, atomlaştırıcıdan gazların güvenli ve etkin şekilde uzaklaştırılması gerektiğini hatırlatır.

Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kapta bulunan % 1'lik sulu sodyum borhidrürün küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır; tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir;



Uçucu hidrür bileşeni inert bir gaz ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda, silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları oluşur ve atomların derişimi, absorpsiyon veya emisyon ölçümünden bulunur (Eyleneoğlu 2008).

3.4 Sudaki Antimonun Tayin Yöntemleri

Antimon doğada, (-III), (III), (0) ve (V) olmak üzere dört yükseltgenme basamağında bulunur. Antimon analiz yöntemleri antimon oksidasyon basamağına göre değişir. Antimon analizleri, genellikle hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-AAS), hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometrisi (HO-AFS), hidrür oluşturmali grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-GFAAS), hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (HO-ICP-AES) hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (HO-ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve voltammetri yöntemleriyle yapılmaktadır (Yılmaz 2006).

Spektroskopik yöntemler ile antimon analizinde hidrür oluşturmali teknikler kullanılır ve antimon türleri stibine (SbH_3) çevrilir. Hidrür oluşturma işlemi genellikle NaBH_4 kullanılarak yapılmaktadır. Hidrür oluşturmali tekniklerin avantajı; işlem sırasında analit örnek matriksinden ayrıldığından, örnek matriksinden gelen girişim etkileri ortadan kaldırılmış olur ve aynı zamanda analit önderiştirilmiş olur (Yılmaz 2006).

3.4.1 Spektroskopik yöntemler ile antimon analizi

Spektroskopik yöntemler ile antimon analizinde hidrür oluşturmali teknikler kullanılır ve antimon türleri stibine (SbH_3) çevrilir. Hidrür oluşturma işlemi genellikle NaBH_4 kullanılarak yapılmaktadır. Fakat elektrokimyasal hidrür oluşturmali sistemlerin de kullanıldığı çalışmalar vardır. Hidrür oluşturmali tekniklerin avantajı; işlem sırasında analit örnek matriksinden ayrıldığından, örnek matriksinden gelen girişim etkileri ortadan kaldırılmış olur ve aynı zamanda analit önderiştirilmiş olur. Dezavantajları ise NaBH_4 pahalı ve karasızdır, her gün taze olarak hazırlanması gerekmektedir ve işlem sonucunda stibin gibi zehirli bir ürün meydana gelmektedir. Spektroskopik yöntemlerde antimon türlendirilmesi yapılması için kromatografik yöntemler, ekstraksiyon yöntemleri gibi ayırma yöntemlerine veya analiz öncesi Sb(V) 'i Sb(III) 'e indirgeyen L-sistein, tiyoüre, KI ve KI^+ askorbik asit gibi indirgeyici kimyasallara gerek vardır (Yılmaz 2006).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Cihazlar

Deneyleerde kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları için Consort C863 Multi-Parameter Analyzer pH-iyon metre, çözeltilerdeki metallerin absorban ölçümleri için GBC Avanta marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve buna bağılı hidrür üretimi için GBC Avanta HG 3000 kullanıldı. Sentezlenen schiff bazının ve bu schiff bazının antimon ile oluşturduğu kompleksin yapılarının aydınlatılmasında gerekli olan IR analizleri için Shimadzu IR Affinity-1 cihazı ve çözeltilerin hazırlanmasında mes mpMinipure BASIC marka bidestile su cihazı kullanıldı. Çalışmada çözeltilerin hazırlanmasında 0,1 mL-5 mL hacimlerinde ölçüm yapılabilen eppendorf marka otomatik pipetler kullanılmıştır. 0,1 mg ve 0,0001 mg doğrulukta ölçüm yapılabilen Gec avery marka analitik teraziler kullanıldı.

4.2 Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 4.1'de hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık dereceleri
Perklorik asit	Riedel-De Haën AG	% 60
Hidroklorik asit	Sigma-Aldrich	% 37
Sülfürik asit	Merck	% 97
Aseton	Merck	% 99
Nitrik Asit	Sigma-Aldrich	% 65

Çizelge 4.1 Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler (devam)

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık dereceleri
2-aminotiyofenol (2-ATF)	Merck	% 98
2-Tiyofenkarboksilaldehit	Merck	%98
Metanol	Merck	%99,9
Sodyum bor hidrür (NaBH ₄)	Merck	%98
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	% 97
Siyanoakrilat	502 Super Glue evabond	Teknik
Silika jel (0,05-0,2 mm)	Merck	Kromatografik saflıkta
2 mol/L HCl'de Sb ₂ O ₃ 1000 mg/L Sb ³⁺ standartı	Merck	% 99,9
Saf su	mesmpMinipure BASIC cihazıyla elde edilen 0,055 µS iletkenlikte su kullanıldı.	

4.3 Çözeltilerin pH'larının Ayarlanması

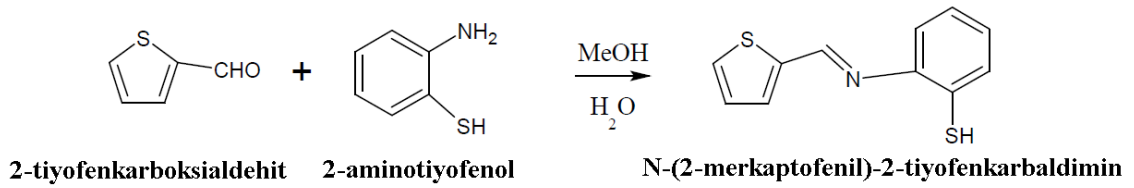
Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında seyreltik HCl asit ve NaOH kullanıldı. pH metre ile istenilen pH'ya gelene kadar HCl veya NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapıldı.

4.4 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 4.1'de verilen 1000 ppm Sb³⁺ içeren standarttan gerekli miktarlarda alınarak 5,0; 15; 25; 35 ve 45 ppb Sb³⁺ içerecek şekilde çözeltiler hazırlandı. 1000 ppm Sb³⁺ içeren standarttan 1 mL alınarak saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlandı. Böylelikle 10 ppm Sb³⁺ çözeltisi hazırlanmış oldu. Hazırlanan çözeltiden 10 mL alınarak saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlanacak şekilde 1 ppm yani 1000 ppb antimon çözeltisi hazırlanmış oldu. 5,0; 15; 25; 35 ve 45 ppb çözeltileri için sırası ile 100 ppb'lik çözeltiden alınarak 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ve 4,5 mL 100 mL çözeltiler hazırlandı.

4.5 Schiff Bazının Hazırlanması

8,0 g 2-tiyofenkarboksialdehit (0,1000 mol) ve 12,5 g 2-aminotiyofenol (0,1000 mol) ayrı beherlerde bir miktar metanolde çözülerek ısıtıldı ve 2-tiyofenkarboksialdehit çözeltisinin üzerine 2-aminotiyofenol ilave edilerek, hacim yaklaşık 50 mL'ye metanol ile tamamlandı ve bir süre kaynatmaya devam edildi. Kendi halinde bir gün bekletildi. Oluşan açık sarı renkli kristal maddeler nutsche hunisinden süzülde ve havada kurutuldu. Şekil 4.1'de schiff bazının hazırlanışı reaksiyonu verilmiştir.

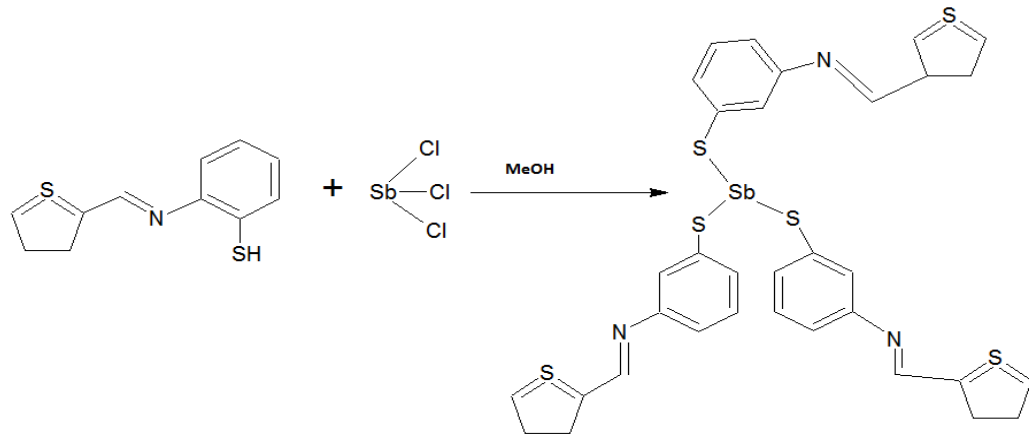


Şekil 4.1 Schiff bazının hazırlanışı

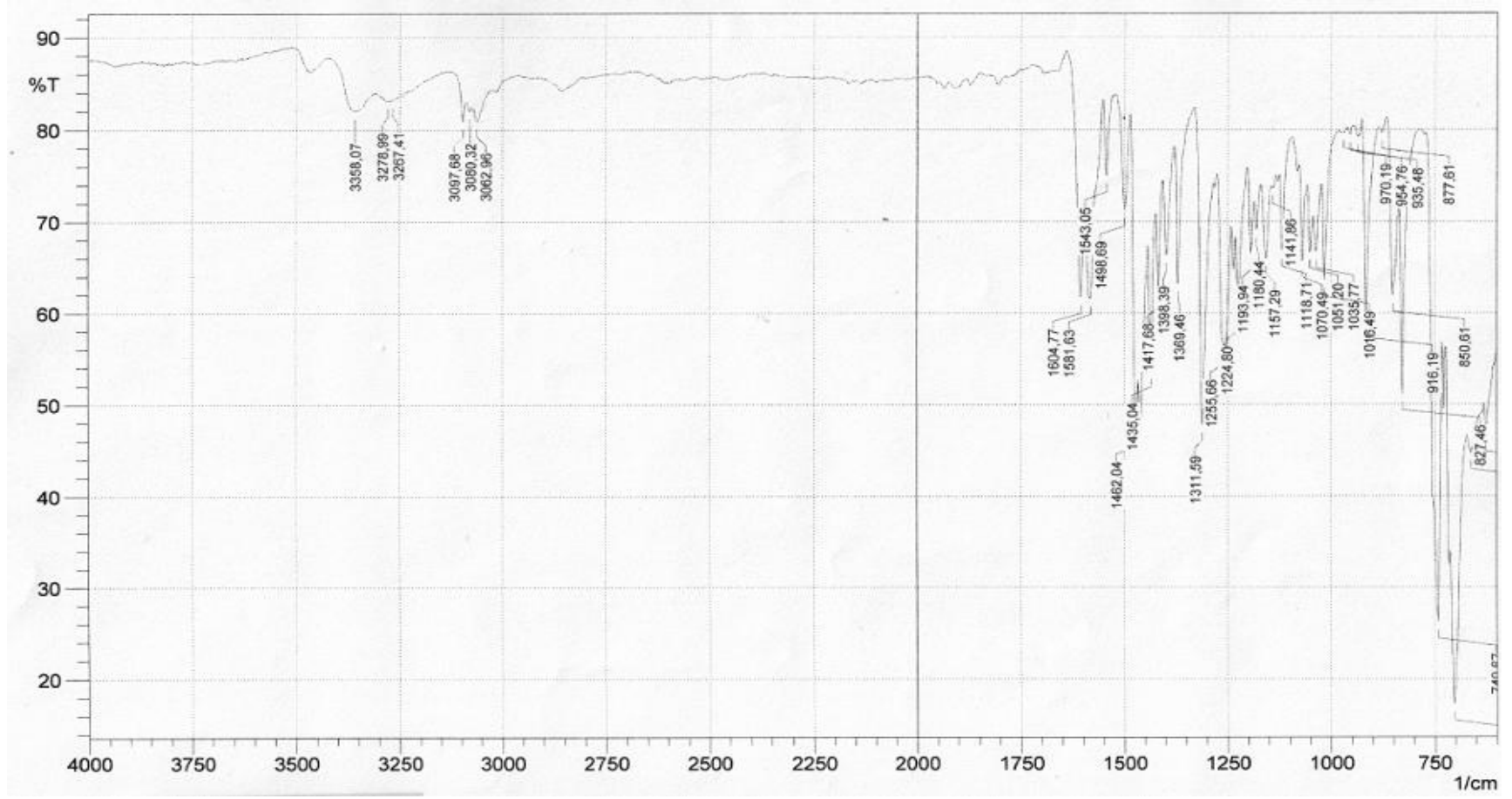
Oluşturulan Schiff bazının hangi çözücülerle çözüldüğünün bulunması için farklı çözücülerle çözünürlük denemeleri yapıldı. Bunun için saf su, etanol, metanol, aseton denendi ve Schiff bazının asetonunda tamamıyla çözüldüğü tespit edildi.

4.6 Schiff Bazı-Sb Kompleksinin Hazırlanması

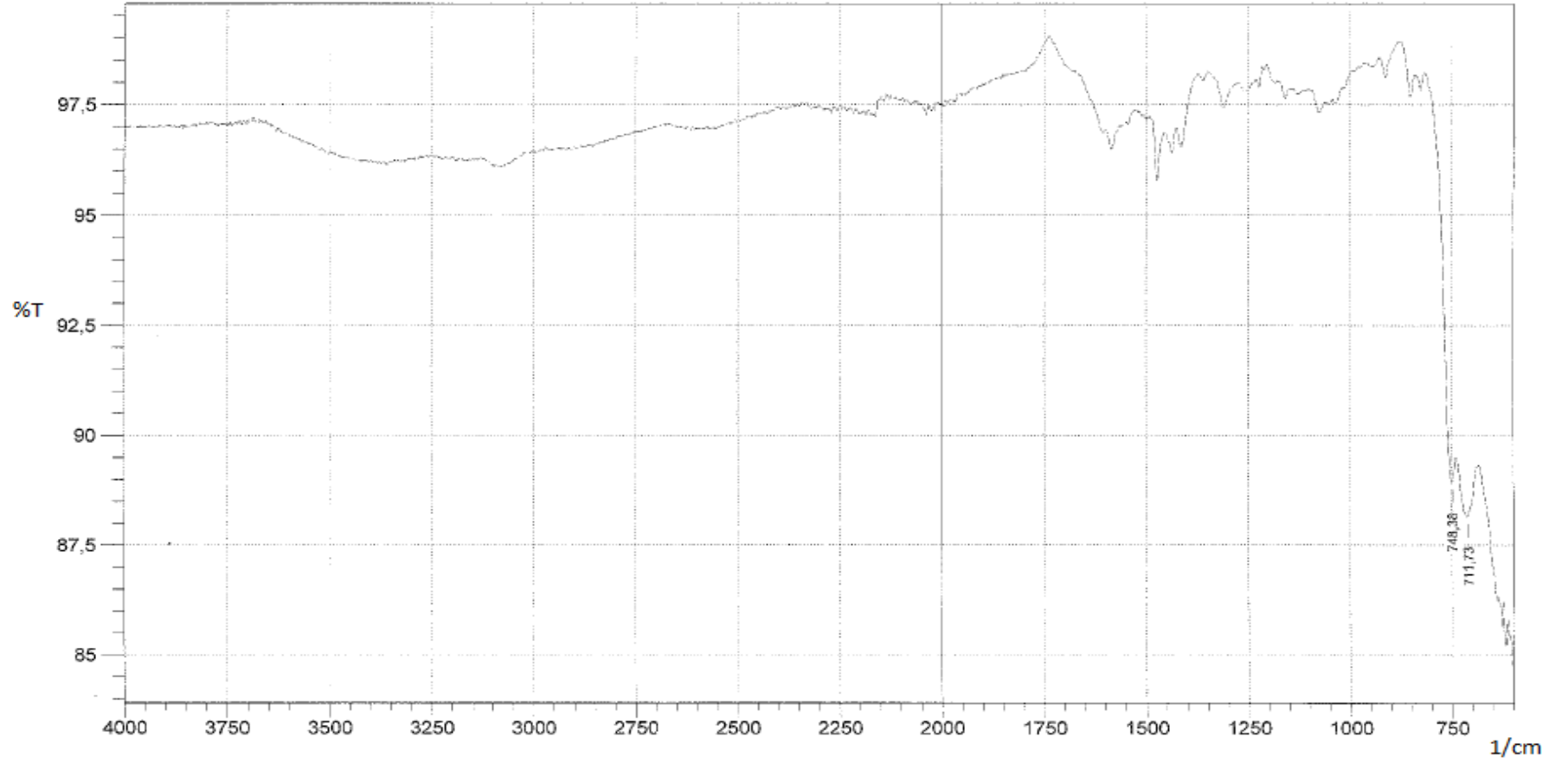
Antimon katyonuyla kompleks oluşturabilecek farklı Schiff bazları sentezlenmeye çalışıldı. Kompleks oluşturulurken 1,2780 g Schiff bazı (0,1000 mol) metanolde çözüldü ve 0,2280 g SbCl_3 (0,0010 mol) 'nin metanolde hazırlanmış çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Beherin üzeri saat camıyla kapatılarak kompleks çökene kadar birkaç gün bekletildi. Oluşan sarı renkteki kompleks nutsche hunisinden süzülde ve havada kurutuldu. Şekil 4.2'de schiff bazı-Sb kompleks oluşum reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.2 Schiff bazı Sb kompleks oluşumu



Şekil 4.3 Schiff bazının IR spektrumu



Şekil 4.4 Schiff bazının SbCl_3 ile verdiği kompleksin IR spektrumu

4.7 Schiff Bazının IR Spektrumunun Yorumlanması

1604 cm^{-1} de gözlenen pik C=N esnemesi, 1581 cm^{-1} de aromatik C=C esnemeleridir. SH 2500-2900 cm^{-1} arasında zayıf olarak gözlenen bantdır ve burada net gözlenmemektedir. 2850 cm^{-1} civarındaki zayıf band muhtemelen $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, imindeki CH esnemesi olup, 3097- 3062 cm^{-1} arası aromatik hidrojenlerin esnemeleridir. 3358 cm^{-1} deki zayıf band S-H'a ait olabilir. 700 cm^{-1} deki ise aromatik C-H eğilmeleridir. 1060-1033 cm^{-1} deki iki band C-S de formasyonudur.

4.8 Schiff Bazı-Sb Kompleksi IR Spektrumunun Yorumlanması

1600 cm^{-1} 'de gözlenen band schiff bazının C=N- esnemesi olup genelde koordinasyon durumunda düşük enerjiye kayar, bu normaldir. Benzer şekilde 3358'de ki piklerin kaybolması S-Sb bağından dolayıdır denilebilir ama C=H esnemesi 2864 ve aromatik C=H esnemeleri yerinde durmaktadır. Normal ve son olarak maddenin aşırı opak yapısı ışığı şiddetle dağıttığından 700 cm^{-1} civarı ATR absorpsiyonunun gölgesinde kalmış olup açıklanabilecek gibi değildir ama S-H 'ın kaybolması Sb-N ve Sb-S bağına işaretir.

4.9 3,0 M Hidroklorik Asit Çözeltisi

Kolonda tutulan Sb(III)'ün sıyırma basamağında kullanılan hidroklorik çözeltisi hazırlanırken, Çizelge 4.1'de verilen derişik HCl'den otomatik pipetle (Madde 4.1) 26 mL alınarak 100 mL'lik balon jojeye konuldu. Saf su (Madde 4.1) ile hacim tamamlandı.

4.10 Standart Materyal Numunelerin Hazırlanması

Antimonglanz II (% 65,07 Sb, % 0,18 Pb , % 0,10 As, 27,20 S) standart materyalinden 0,0076 gr alınarak teorik olarak 100 mL, 500 ppm Sb(III) içeren stok çözeltilerden 5 ppb Sb^{3+} içeren 250 mL'lik örnekler hazırlandı. Numunelerin çözünmesi için nitrik asit hidroklorik asit, sülfirik asit, perklorik asit gibi birçok asidin derişik, seyreltik, sıcak soğuk ortamda denemeleri yapıldı. Deneme yöntemi ile numuneye 5 mL nitrik asit

çözeltisi eklenerek yaklaşık 5 dakika kadar ısıtılma sonrası, 3 mL perklorik asit ve 3M'lık 3 mL HCl eklenmesi ile çözünebildiği tespit edildi. Hazırlanan çözeltilerin Sb(III) tayini yapıldı.

4.11 Yöntem

Antimonla kompleks oluşturabilecek bir Schiff bazı sentezlendi ve oluşan kompleksin IR spektrumlarına bakılarak istenilen koordinasyonun sağlanıp sağlanmadığına bakıldı.

Daha sonra önzenginleştirme işlemini katı faz özütleme yöntemiyle gerçekleştirmek için, içerisinde belirlenen Schiff bazını tutabilecek bir kolon dolgu materyali sentezlendi. Kolon dolgu materyalinin ana bileşeni olarak silika jelden yararlanıldı. Çünkü silika jel şişmeme, çeşitli koşullar altında hızlı kinetik, mekanik, termal ve kimyasal stabiliteye sahip olma avantajına sahiptir (Jal, 2004). Bu nedenle, katı faz ekstraktörü olarak yaygın halde kullanılan bir destek maddesidir. Schiff bazının silika jel üzerine kaplanması amacıyla siyanoakrilattan yararlanıldı ve homojen özellikte bir kolon dolgu materyali elde edildi.

Önzenginleştirme işlemi için 50 mL'lik kolon gerekli miktarda kolon dolgu materyali ile dolduruldu. 3M HCl çözeltisinden 25 mL alınarak kolondan geçirildi. Rengi açık sarıya dönen kolon içerisinden 8 kat zenginleştirilecek pH'ı 9'ye ayarlanmış su numunesi geçirildi. Su numunesi tamamen geçirildikten sonrada 3M HCl geçirilerek antimon sıyrılıp asit çözeltisine geçti. Çalışma için uygun pH, sıyırma için en uygun asit derişimi, en uygun kolon dolgu maddesi bileşimi, girişim yapan iyonların etkisi, kolon uzunluğu ve kalınlığı gibi önemli parametreler belirlendi. Bu parametrelerin optimum değerleri kullanılarak hazırlanan numunelerde ki toplam antimon miktarı HG-AAS cihazı ile tayin edildi. Çizelge 4.2'de toplam Sb³⁺ iyonlarının Hg-AAS ile tayininde cihaz ölçüm şartları verilmiştir.

Çizelge 4.2 Toplam Sb³⁺ iyonlarının HG-AAS ile tayininde cihaz ölçüm şartları

Lamba	Sb(III) oyuk katot lambası
Işın dalga boyu	217,60 nm
Lamba akımı	10,0 mA
Alev tipi	Hava-asetilen
Gaz akış hızı	2,0 L/dakika
Hava akış hızı	10,00 L/dakika

Numuneler üzerine yapılan benzer çalışmalar standart materyaller ile de yapılarak tayinlerin doğruluk dereceleri istatistiksel yöntemlerle değerlendirildi.

4.12 Deneyin Yapılışı

50 mL'lik kolonların uç kısmına kolon dolgu maddesinin geçişini önleyecek şekilde cam pamuğu yerleştirildi. Daha sonra kolon içerisine 2,5 g kolon dolgu materyali bidestile su ile karıştırılıp yavaş yavaş yerleştirildi. Böylelikle kolon, dolgu materyali yüksekliği 5 cm olacak şekilde dolgu materyali ile doldurulmuş oldu. 3 M HCl çözeltisinden 20 mL alınıp kolondan geçirildi. Kolon içerisinde kalması muhtemel HCl pH'ı optimum değerde olan saf su ile yıkandı ve şartlandırıldı. pH'ı optimum değerde ayarlanmış olan 250 mL özenleştirilecek su numunesinin 50 mL'lik kısmı AAS cihazı ile çalışma sırasında hazırlanan konsantrasyonu doğrulamak amacı ile ayrıldı. Geriye kalan 200 mL'lik kısım kolondan geçirildi ve bir numune kabı içerisinde toplandı. Daha sonra sıyırma işlemi de 3M'lık HCl'in 25 mL'sinin kolondan geçirilmesiyle yapıldı. Böylelikle özenleştirme işlemi tamamlandı. Sonuçta su numunesi 8 kat zenginleştirildi.

Numunelerin absorbans değerleri hidrür tekniği bulunan atomik absorpsiyon spektroskopisinde önceden hazırlanan 5,0; 15,0; 25,0; 35,0 ve 45,0 ppb miktarında antimon içeren standart çözeltilerle elde edilen kalibrasyon grafiğine karşı ölçülerek bulundu.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Optimum Kolon Dolgu Materyalinin Oluşturulması

Kolon dolgu materyalinin oluşturulmasında Schiff bazının silika jel üzerine tutunabilmesi için siyanoakrilattan faydalanıldı. Kolon dolgu materyalinin hazırlanması için öncelikle 500 mL'lik temiz ve kuru bir beher içerisine gerekli miktarda Schiff bazı koyularak çözünene kadar aseton ilave edildi. Daha sonra analitik terazide uygun miktarda siyanoakrilat ve silika jel ilave edilerek temiz bir baget ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi kolon dolgu materyalinin homojen olmasını sağlamada çok önemli bir aşamadır. Materyal karıştırma işlemi sırasında hamur halinden aseton uzaklaştıkça toz haline geldi. Bütün parçalar homojen bir görünüş oluşana kadar karıştırıldı.

Kolon dolgu materyalinin bileşimi için birçok deneme yapıldı. İlk denemede 0,50 g Schiff bazı, 11 g siyanoakrilat, 15 g silika jel ve 12,5 g aseton kullanıldı. İkinci denemede; verimi arttırmak için bu miktarlar iki katına çıkarıldı. Üçüncü denemede Schiff bazının miktarı 2 katına çıkarıldı. Sonrasında siyanoakrilatın miktarı daha çok Schiff bazının tutulması için 2 g azaltılırken, silika jel miktarı 10 g arttırıldı. Her defasında elde edilen dolgu materyalinin uygunluğu kontrol edildi (oluşma kolaylığı homojen görünüm elde edilmesi, topaklaşma olmaması). Böylelikle optimum kolon dolgu materyali bileşimi elde edildi.

Çizelge 5.1 Optimum kolon dolgu materyali hazırlama bileşimi

Optimum kolon dolgu materyali bileşimi	
Schiff bazı	2,0 g
Siyanoakrilat	20,0 g
Silika jel	40,0 g
Aseton	25,0 g

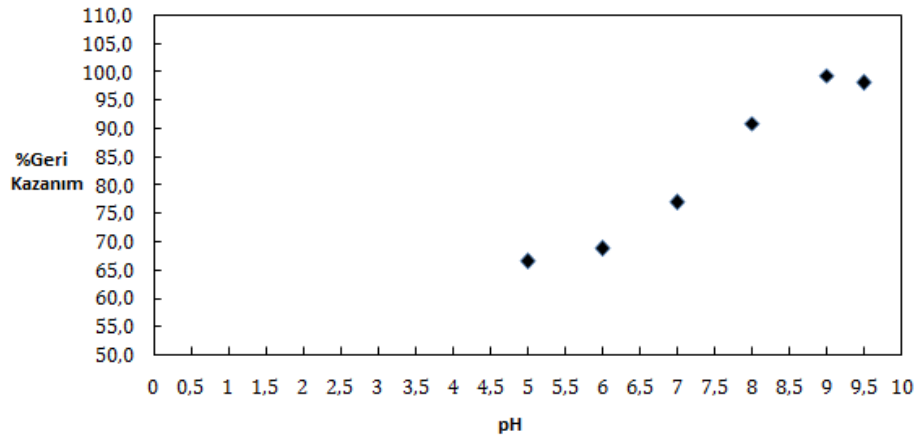
5.2 Kolon Dolgu Materyalinin Karakterizasyonu

Silika jel ve dolgu materyalinin her ikisinde de mezo gözenekler izlenmektedir. Silika jelin BET yöntemi kullanılarak tayin edilen özgül yüzey alanı 331,6 m²/g, dolgu materyalinin özgül yüzey alanı ise 180,3 m²/g'dır. Bu da dolgu materyalin yüzeyinin başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir.

5.3 Optimum pH Değerinin Bulunması

Schiff bazlarının metal katyonlarıyla oluşturdukları kompleks yapılar pH'a bağlı olarak kolaylıkla bozulmaktadır. Bu nedenle analiz için optimum şartların belirlenmesine öncelikle pH değişimi ile başlandı.

Altı adet kolon, kolon dolgu materyali ile doldurulduktan sonra öncelikle pH'ları sırayla yaklaşık 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 ve 9,5 olacak şekilde ayarlanan saf su çözeltileri geçirilerek şartlandırıldı ve daha sonra pH değerleri aynı olan, bilinen miktarda antimon içeren su numuneleri kolonlarda geçirilerek zenginleştirilip HG-AAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi. Şekil 5.1'de pH etkisinin % geri kazanıma etkisi gösterilmiştir. Şekle bakıldığında uygun çalışma pH'sının 9,0 olduğu tespit edildi. Bu pH'dan daha farklı pH değerlerinde verimliliğin azaldığı görüldü.



Şekil 5.1 pH etkisi

5.4 Sıyırma Çözeltisinin belirlenmesi ve Derişiminin Etkisi

Schiff bazı ile kompleks veren Sb(III) iyonlarını sıyırmak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) ile çalışıldı. En yüksek verim 3 M hidroklorik asit (HCl) ile elde edildiğinden sıyırma işlemlerinde bu asit kullanıldı.

5.5 Kolon Yüksekliğinin Etkisi

Kolon yüksekliği, geri kazanım verimliliğine göre belirlendi. İlk denemede 50 mL'lik kolon 2 g kolon dolgu materyali ile dolduruldu ve kolon yüksekliği yaklaşık 4 cm olarak ölçüldü. Tayinde yeterli verim elde edilemediği için kolon dolgu materyalinin miktarı 2,5 g'a çıkarıldı. Böylelikle kolon yüksekliği yaklaşık 5 cm olarak ölçüldü. Daha fazla kolon yüksekliklerinde verimin değişmediği gözlemlendi. Akış süresinin uzamaması için deneyde optimum kolon yüksekliği 5 cm olarak seçildi. Daha fazla kolon dolgu maddesi kullanımı numune akış hızını düşürdüğünden bu miktar uygun yükseklik olarak kabul edildi.

5.6 Girişim Yapabilecek İyonların Etkisi

Cd²⁺, Sn²⁺, As³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ in girişim etkisi üzerinde çalışıldı. Bunun için antimon oyuk katot lambasının absorpsiyon yaptığı 217,60 nm'de her 11 iyon için 2 ppb, 5 ppb, 10 ppb ve 50 ppb'lik standart çözeltiler hazırlandı ve okuma yapıldı. Yapılan okumalarda herhangi bir absorbans gözlenmediğinden bu iyonların cihaza okuma sırasında girişim yapmadığı tespit edildi. Aynı iyonların, kullanılan Schiff bazıyla kompleks oluşturarak kolon verimini etkileyip etkilemediğini incelemek için de Sb:M (M= Cd²⁺, As³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Sn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺) ile 5:2, 1:1, 1:2, 1:10 kat olacak şekilde standart çözeltilerden numuneler hazırlandı. Hazırlanan numuneler kolondan geçirildi ve özenginleştirme işlemine tabi tutuldu.

Elde edilen sonuçlara göre antimon konsantrasyonu mertebelerinde 11 katyonun da bozucu etkilerinin oldukça düşük olduğu gözlemlendi. Ancak, Sn metal katyonu konsantrasyonları antimon konsantrasyonunun 10 katı mertebelerinde olduğunda

Sn(II)'nin bozucu etki gösterdiği tespit edildi. Bunlarla ilgili elde edilen deney sonuçları Çizelge 5.2'te görülmektedir.

Çizelge 5.2 Antimon tayininde, kadmiyum, kalay, arsenik, cıva, kurşun, çinko, nikel aliminyum, kalsiyum, bakır ve demir iyonlarının bozucu etkileri

	Bilinen Sb^{3+} (ng/mL)		Bulunan Sb (ng/mL)	%Geri Kazanım
	Başlangıç	Zenginleştirilen		
Sb^{3+} (5ppb)+ Cd^{2+} (2 ppb)	4,99	39,92	39,45	98,22
Sb^{3+} (5ppb)+ Cd^{2+} (5 ppb)	5,38	43,04	43,80	101,77
Sb^{3+} (5ppb)+ Cd^{2+} (10ppb)	4,89	39,12	38,72	98,98
Sb^{3+} (5ppb)+ Cd^{2+} (50 ppb)	5,20	41,60	41,04	98,65
Sb^{3+} (5 ppb)+ As^{3+} (2 ppb)	5,35	10,00	42,80	99,63
Sb^{3+} (5 ppb)+ As^{3+} (5 ppb)	4,97	10,00	39,79	100,08
Sb^{3+} (5 ppb)+ As^{3+} (10 ppb)	5,29	42,32	42,58	100,61
Sb^{3+} (5ppb)+ As^{3+} (50 ppb)	5,11	46,24	47,29	102,27
Sb^{3+} (5 ppb)+ Hg^{2+} (2 ppb)	5,89	47,12	47,68	101,19
Sb^{3+} (5 ppb)+ Hg^{2+} (5 ppb)	5,20	41,60	41,04	98,65
Sb^{3+} (5ppb)+ Hg^{2+} (10 ppb)	5,23	41,84	40,76	97,42
Sb^{3+} (5ppb)+ Hg^{2+} (50 ppb)	5,09	40,72	39,22	96,32
Sb^{3+} (5 ppb)+ Pb^{2+} (2 ppb)	4,72	37,76	38,48	101,91
Sb^{3+} (5 ppb)+ Pb^{2+} (5 ppb)	4,78	38,24	38,85	101,60
Sb^{3+} (5 ppb)+ Pb^{2+} (10 ppb)	5,24	41,92	42,36	101,05
	Bilinen Sb^{3+} (ng/mL)		Bulunan Sb (ng/mL)	% Geri Kazanım
	Başlangıç	Zenginleştirilen		

Çizelge 5.2 Antimon tayininde, kadmiyum, kalay, arsenik, cıva, kurşun, çinko, nikel aliminyum, kalsiyum, bakır ve demir iyonlarının bozucu etkileri (devam)

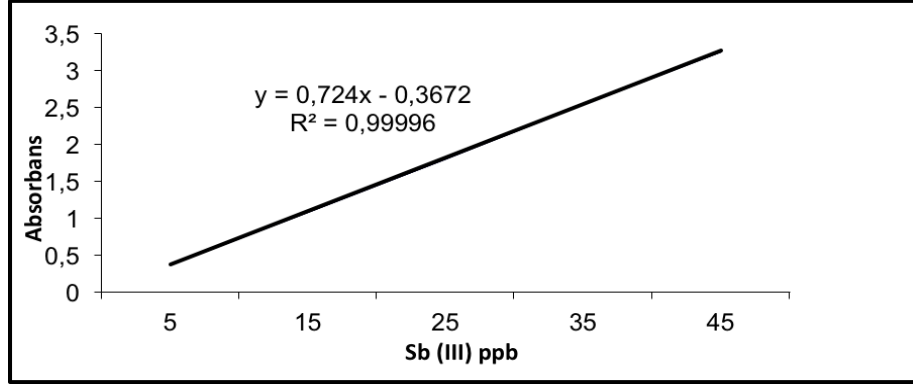
$Sb^{3+}(5ppb)+Pb^{2+}(50 ppb)$	4,55	36,40	36,07	99,09
$Sb^{3+}(5 ppb)+Zn^{2+}(2 ppb)$	4,88	39,04	39,17	100,33
$Sb^{3+}(5 ppb)+Zn^{2+}(5 ppb)$	4,51	36,08	35,85	99,36
$Sb^{3+}(5ppb)+Zn^{2+}(10 ppb)$	4,96	39,68	39,74	100,15
$Sb^{3+}(5ppb)+Zn^{2+}(50 ppb)$	5,32	42,56	41,02	96,38
$Sb^{3+}(5 ppb)+Ni^{2+}(2 ppb)$	5,07	40,56	39,18	96,60
$Sb^{3+}(5ppb)+Ni^{2+}(5ppb)$	4,81	39,48	37,80	98,23
$Sb^{3+}(5ppb)+Ni^{2+}(10ppb)$	5,07	40,56	39,76	98,03
$Sb^{3+}(5ppb)+Ni^{2+}(50ppb)$	5,21	41,68	40,67	97,58
$Sb^{3+}(5ppb)+Al^{3+}(2 ppb)$	4,78	38,24	37,44	97,91
$Sb^{3+}(5ppb)+Al^{3+}(5 ppb)$	4,88	39,04	38,72	99,18
$Sb^{3+}(5ppb)+Al^{3+}(10ppb)$	4,94	39,52	39,75	100,52
$Sb^{3+}(5ppb)+Al^{3+}(50ppb)$	5,05	40,4	40,79	100,97
$Sb^{3+}(5ppb)+Ca^{2+}(2ppb)$	4,92	39,36	40,15	102,01
$Sb^{3+}(5ppb)+Ca^{2+}(5ppb)$	4,81	38,48	37,55	98,15
$Sb^{3+}(5ppb)+Ca^{2+}(10ppb)$	4,78	38,24	37,55	98,20
$Sb^{3+}(5ppb)+Ca^{2+}(50ppb)$	5,17	41,36	41,71	100,85
$Sb^{3+}(5 ppb)+Cu^{2+}(2 ppb)$	5,01	40,08	39,11	97,58
$Sb^{3+}(5 ppb)+Cu^{2+}(5 ppb)$	4,98	40,08	39,11	97,58
$Sb^{3+}(5ppb)+Cu^{2+}(10 ppb)$	4,99	39,92	39,77	99,62
	Bilinen Sb^{3+} (ng/mL)		Bulunan Sb (ng/mL)	% Geri Kazanım

Çizelge 5.2 Antimon tayininde, kadmiyum, kalay, arsenik, cıva, kurşun, çinko, nikel aliminyum, kalsiyum, bakır ve demir iyonlarının bozucu etkileri (devam)

Başlangıç	Zenginleştirilen		
4,87	38,96	38,80	99,59
5,05	40,40	41,82	103,51
5,12	40,96	40,39	98,61
5,66	45,28	43,36	95,76
5,35	42,80	36,29	84,79
4,04	32,32	32,12	99,41
4,69	37,52	37,14	98,98
5,84	46,72	47,63	101,95
4,64	37,12	36,89	99,38

5.7 Kalibrasyon Grafiği

1000 ppm Sb^{3+} içeren standarttan 1 mL alınarak saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlandı. Böylelikle 10 ppm Sb^{3+} çözeltisi hazırlanmış oldu. Hazırlanan çözeltiden 10 mL alınarak saf su ile hacim 100 mL'ye tamamlanacak şekilde 1 ppm yani 1000 ppb antimon çözeltisi hazırlanmış oldu. 5,0; 15; 25; 35 ve 45 ppb çözeltileri için sırası ile 100 ppb'lik çözeltiden alınarak 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ve 4,5 mL 100 mL çözeltiler hazırlandı. gerekli miktarlarda alınarak 5,0; 15; 25; 35 ve 45 ppb Sb içeren kalibrasyon çözeltileri hazırlandı ve bu konsantrasyonlara karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5.2)

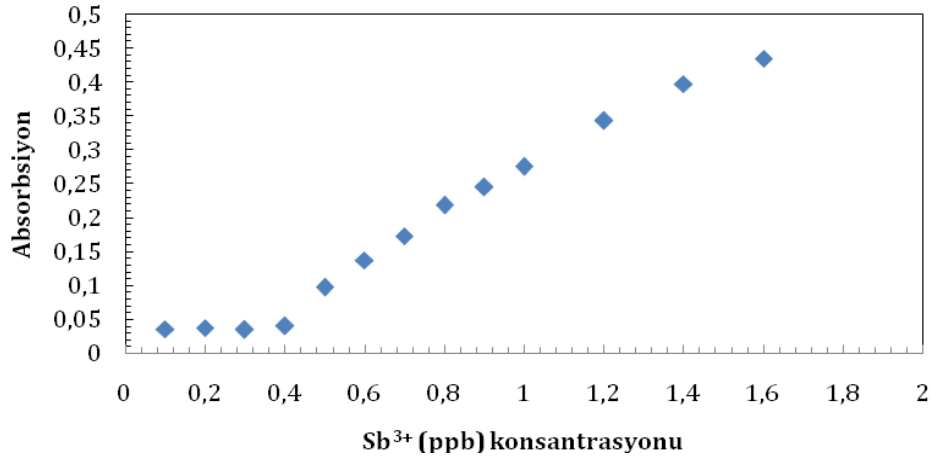


Şekil 5.2 Antimon tayinlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği örneği

5.8 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi

5.8.1 Kalibrasyon grafiği ile alt tayin sınırı belirlenmesi

Alt tayin sınırının belirlenmesi için 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2, 1,4 ve 1,6 ppb Sb iyonları içeren çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan konsantrasyonlarda Sb^{3+} miktarına karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiğe (Şekil 5.3) göre alt tayin sınırının 0,4 ppb olduğu belirlendi.



Şekil 5.3 Antimon(III) iyonları için alt tayin sınırlarının belirlenmesi

5.8.2 Tanık deney çözeltileri ile alt tayin sınırının belirlenmesi

Alt tayin sınırının tanık deney çözeltileriyle belirlenmesi için öncelikle kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4 ppb'lik kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Ayrıca 10 adet tanık deney çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon eğrisinden tanık deney çözeltilerinin antimon miktarları bulundu ve standart sapmaları hesaplandı ($s=0,0389$). Buradan gözlenebilme sınırı olarak $3s=0,1167$ ve alt tayin sınırı olarak da $10s=0,389$ bulundu.

5.9 Standart Numune Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Hazırlanan her bir standart numune çözeltisinden antimon miktarları tayin edilerek geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar arasında (teorik değer-bulunan değer) % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Önzenginleştirme işlemi sonucunda geri kazan

erinden % 95

güven seviyesi için anlamlı bir farkı olmadığı gözlemlendi.

5.10 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi

Kolon dolgu kapasitesinin belirlenmesi amacı ile birçok deneme yapıldı. İlk denemede 250 ppb, 100 mL çözeltinin kolon dolgu maddesince tutulma kapasitesi analiz edildi ve kolon dolgu maddesinin bu derişimdeki tüm antimon(III)'ü tuttuğu belirlendi. Sonrasında farklı konsantrasyon için denemelere devam edildi. 500, 750, 1000 ppb gibi konsantrasyonlarda dolgu maddesinin tüm Sb(III)'ü tuttuğu tespit edilerek ppm derişimlerinde denemelere devam edildi. Rastgele 250 ppm değeri seçilerek kolonda bu derişimdeki Sb(III)'ünde hepsi tutulduğundan, rastgele 540 ppm değeri seçildi. 540 ppm 100 mL çözelti bir gece boyunca, 2,5 gr dolgu maddesi ile karıştırılarak bekletildi. Ertesi gün cam kroze yardımıyla süzüldü ve süzütünün ne kadar Sb(III) içerdiği gerekli seyreltmeler yapılarak cihazda ölçüldü. 90 ppm'lik kısmın kolonda tutulmadığı maximum kolon kapasitesinin 450 ppm'lik çözeltideki Sb(III)'ü tutacak kadar olduğu

tespit edildi. Bu değere tekabül eden dolgu material verimliliği 45 mg/2,5 gr olarak belirlendi.

5.11 Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği

Bu tez çalışmasında geliştirilmeye çalışılan önzenginleştirme işleminin gerçek numunelere uygulanabilirliğini tespit etmek için Ankara şehir şebekelerinden akan musluk suyu kullanıldı. Alınan su numunelerindeki antimon miktarının numunelerin pH'larını ayarlamak dışında herhangi bir işlem yapmadan tayin edilebileceği görüldü ve Sb(III) miktarları hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. Su numunesinde 8 kat zenginleştirme yapıldı. Zenginleştirme sonrasında geri kazanım verimi musluk suyu için $89,19 \pm 7,34$ olarak belirlendi.

Çizelge 5.3 Elde edilen sonuçlar ve istatistik değerlendirme

Numune	Bilinen Sb (ng/mL)		Beklenen Sb (ng/mL)	% Geri kazanım	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	$t_{deneyisel} = \frac{x - \mu}{s / \sqrt{N}} < t_{kritik}$
	Başlangıç	Zenginleştirilen				
Standart Çözelti	5,00	40,00	38,90 ± 0,92	98,79 ± 2,15	98,79± 2,67	2,67 < 2,78
Standart Çözelti	3,0	24,0	23,42± 0,93	99,54 ± 4,40	96,54 ± 5,47	1.39<2,78
Standart Materyal (Antimonglanz II)	5,00	40,0	36,59± 1,77	97,10 ± 2,64	97,10± 6,55	3,34<4,30
Musluk suyu	0,37± 0,04	2,96	2,70± 0,50	89,19± 5,91	89,19± 7,34	1,16< 2,78

- %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için iki yanlı testte t=2,78 alınarak hesaplanmıştır.
- % 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR

- Geliştirilen önzenginleştirme yönteminde Schiff bazlarından yararlanıldı. Yapılan IR sonuçlarına göre antimon ile ligand (Schiff bazı) arasındaki kompleks ML_3 şeklindedir.
- Hazırlanan Schiff bazı uygun bir şekilde silika jel yüzeyine kaplanarak kolon dolgu malzemesi olarak kullanıldı (Jing Fan 2007, Ghaedi 2009).
- Pablo H. Pacheo ve diğerlerinin 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada ise Sb(III) idrar içerisinden ideal pH=10 olacak şekilde bir önzenginleştirme yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir. Aynı çalışmada sıyırma işlemleri için 3 M'lık HCl kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde ise kolonda tutulan Sb(III) iyonlarını sıyırmak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) ile çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre sıyırma basamağında 3 M hidroklorik asit (HCl) kullanılması uygun bulundu. Kolon dolgu materyalinin verimliliği 45 mg Sb/2,5 g dolgu materyali olarak belirlendi. Optimum kolon akış hızı 5 mL/dakikadır. Kolondan geçirilen zenginleştirme çözeltilisinin optimum pH değerleri çalışıldı ve en ideal pH'nın 9,00 olduğu tespit edildi. Literatür çalışmaları ile sonuçların uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.
- Y, Petit de Pena vd. tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada ise Sb için gözlenebilme sınırı (3σ) ve alt tayin sınırı (10σ) sırasıyla; $1,0 \mu g L^{-1}$ ve $3,3 \mu g L^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin alt tayin sınırı kalibrasyon grafiğine göre 0,4 ppb, tanık deney çözeltilerine göre; gözlenebilme sınırı ($3s$) 0,1167 ppb alt tayin sınırı ise ($10s$) 0,389 ppb olarak bulundu. Alt tayin sınırı literatür çalışmalarından daha düşük bir değerde bulunmuştur. Bu da yöntemin uygulanması için avantajdır.
- Antimon tayininde önzenginleştirme işleminde girişim etkisi olabilecek iyonların (Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) kolon dolgu maddesi tarafından tutulup tutulmayacağı ve antimon tayininde bozucu etki

gösterip göstermeyeceği üzerine çalışıldı. 11 katyondan her birinin, ortamdaki antimon(III) konsantrasyonu kadar, 2 katı ve 10 katı konsantrasyonlarında bozucu etki yapmadıkları, ancak bunlardan kalay(II)'nin 10 katı mertebelerinde bozucu etki yaptığı tespit edilmiştir.

- Aslı Erdem ve arkadaşı 2004 yılında antimonun türlendirilmesi ve özenleştirilmesi için kesikli akış enjeksiyon hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini adli bir çalışma yapmişlardır. Çalışmada geri kazanma deneyleri, farklı su örnekleri ve çeşitli derişimler ile test edilmiş ve sonuçların %85-118 arasında olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemle standart materyal (Antimonglanz II, % 65,07 Sb, % 0,18 Pb % 0,10 As, 27,20 S) standart numunesinin analizinde Sb(III)'ün geri kazanma verimi % 95 güven seviyesi için % 97,10± 6,55 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem literatür çalışmaları ile oldukça uyumludur.
- Bu tez çalışmasında uygulanan yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliği açısından da çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar geliştirilen zenginleştirme yönteminin içme ve kullanma amaçlı sulara uygulanabileceğini gösterdi. (Çizelge 5.3). Bu amaçla musluk sularına yapılan çalışmada geri kazanma verimi % 95 güven seviyesinde % 89,19± 7,34 olarak tespit edildi.
- Elde edilen materyallerin tekrarlanabilirliğinin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan yüzey karakterizasyonu ile ilgili çalışmada silika jelin BET yöntemi kullanılarak tayin edilen yüzey alanının 331,6 m²/g, dolgu materyalinin özgül yüzey alanı ise 180,3 m²/g dır. Bu değerler dolgu materyalinin yüzeyinin başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.
- Bu tez çalışmasında orjinallik kolon dolgu maddesinin hazırlama tekniği ile ilgilidir. Özellikle silika jelin yüzeyine Schiff bazının yapıştırıcı bir materyal vasıtası ile, sıvı ortamdan asetonun karıştırılarak zaman içerisinde buharlaşması ile homojen kaplanmış kolon dolgu materyalinin elde edilmesidir.

KAYNAKLAR

- Akkuş, B. 2007. Atık suların arıtılmasında uygun adsorbans seçimi. Yüksek Lisans Tezi E.Ü. Kimya Bölümü. Kayseri
- Akl, M. A. A., Kenawy, I.M.M and Lasheen, R.R. 2004. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry:employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*, Vol.78; pp. 143– 156.
- Atakol, O. 1986. O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü Ankara.
- Aslı, Ö. 2006. Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Ç.Ü Kimya Anabilim Dalı, Adana
- Baytak, S., Balaban, A and Türker, A.R. 2006. Atomic absorption spectrometric determination of Fe(III) and Cr(III) in varios samples after preconcentration by solid-phase extraction with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of Analytical Chemistry*. Vol 62; pp. 476-482
- Cabon. J. and Madec. L. C., 2004. Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* Vol. 504; pp.209–215
- Divrikli, D. 2002. Seryum hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi, türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
- Erdem, A. ve Eroğlu, A. 2005. Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS). *Talanta*, Vol 68; pp. 86-92
- Ebden, L., 1982. *An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, Hayden, London, pp. 42-57
- Eylenoğlu, Ş. 2008. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile metal iyonlarının önderiştirilmesinde ONO ve ONNO tipindeki Schiff bazlarının verimliliklerinin karşılaştırılması Yüksek Lisans Tezi. A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- E. Bolea., D. Arroyo., F. Laborda., J.R and Castillo. 2006. Determination of antimony by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry in samples with high iron content using chelating resins as on-line removal system. *Analytica Chimica Acta* Vol. 569; pp. 227–233

- Slavomir, G., Bulska. E., Hulanick, A., Shcherbininab, N and Sedykhh, E. M. 1997. Preconcentration of inorganic species of antimony by sorption on Polyorgs 31 followed by atomic absorption spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta* Vol. 342; pp. 167-174
- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Kianfar, A.Ö, Pourfarokhi, A., Khanjari, N., Mirsadeghi A.S and Soylak, M. 2009. Preconcentration and separation of trace amount of heavy metal ions on bis (2-hydroxy acetophenone) ethylendiimine loaded on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162; pp. 1408-1414.
- Goswami, A and Singh, A. K. 2002. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta*.Vol. 454 ; pp. 229-240
- Hamed, M. A., Khaled and Sherbini, A.E. 2006. Determination of some metal ions in aquatic environs by atomic absorption spectrometry after concentration with modified silica. *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol,53 ; pp. 605-612
- İnce, M. 2005. Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin amberlite- XAD ile önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi ile Tayini. Yüksek lisans tezi. E.Ü Kimya Anabilim Dalı, Elazığ
- Jian Zheng, Iijima .A and Furuta. N 2001. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* Vol.16 pp; 812–818
- Jing Fan., Chunlai Wu., Yafang Wei., Chuanyun Peng and Pingan Peng. 2007. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration—separation of mercury from waters. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145; pp. 323–330.
- John, E., “Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements”, Oxford University Press (2003), 30
- Karaca, F. 2010. Yeni tip asimetric Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Kimya Bölümü Adana
- Khorrami, A. R and Naeimi. 2004. Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base. *Science Direct, Talant*, Vol.64 ; pp. 13-17

- Kılıç, E. (Ed.) ve Köseoğlu, F.(Ed) 1996 Analitik Kimyada Temel İlkeler SKOOG WEST, HOLLER.
- Kılıç, E. (Ed.), Köseoğlu, F.(Ed.) ve Yılmaz, .(Ed.) 1997 Enstrümental Analiz İlkeleri SKOOG, HOLLER, NIEMAN
- Kocataş, A., 1996, Ekoloji ve çevre biyolojisi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, Ege Üniversitesi Basımevi Vol; pp 51, 564
- Kunç, ., 1994. imler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12
- Kürekçi, E. 2011. Sulardaki arseniğin hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü Ankara
- Montserrat, F, Nelson, B and Yu-Wei, C. 2002. “Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence”, Earth-Science Reviews, Vol. 57 pp; 125–176
- Önal, G. 2005. Doğal su ve gıda örneklerindeki bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme ile zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü Kimya Bölümü, Kayseri
- Özkan, T. 2007. Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki demir, nikel, kobalt ve kromun birlikte çöktürme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini. Yüksek Lisans Tezi. K.Ü. Kimya Bölümü. Kahramanmaraş
- . Gila,c, Luis D. Martineza,c, Griselda Pollad, Patricia Smichowski. 2007. A fully automated system for inorganic antimony preconcentration and speciation in urine. Analytica chimica acta. Vol. 603; pp. 1–7
- Perényi , Katalin. Z., Jankovics , P., Sugár. E and Alexandra Lásztity. 2008. Solid phase chelating extraction and separation of inorganic antimony species in pharmaceutical and water samples for graphit furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B. Vol.63; pp. 445–449
- Rojas F. S., Ojeda. B. C., Pav’on. J. M. 2006. An ion-exchange method for speciation of antimony by flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry. Talanta.Vol.71; pp. 918–922
- Saraçoğlu, S. 2001. Chromosorb-102 reçinesi kullanılarak katı faz özütleme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini, Doktora Tezi Erciyes Üniversitesi, Kayseri
- Sezek, S. 2005. Çok dişli Schiff bazları ile koordinasyon ve organometalik polimerlerin sentezi , Bilim Uzmanlığı Tezi, K.Ü, Zonguldak

- Tatar, 1994. Su kaynaklarını koruma bilinci, Elazığ bölgesi ve yakın çevresinin su sorunları paneli, Fırat Üniversitesi Yayınları, 39, 5-12.
- Tokaloğlu, Ş. 1997. Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
- Toshio, K., Akira, K., Toshihik, S and Naoki, O. 2001. Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony(III) pyrogallol complex on activated carbon. *Talanta* Vol. 53; pp. 1117–1126
- Yılmaz. S. Barış, 2006. Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile antimon tayini. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı Balıkesir
- Petit de Penã vd. 2001. On-line determination of antimony(III) and antimony(V) in liver tissue and whole blood by flow injection – hydride generation–atomic absorption spectrometry. *Talanta* Vol. 55; pp 743–754
- Zhefeng Fan. 2005. Speciation Analysis of Antimony(III) and Antimony(V) by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Separation/Preconcentration With Cloud Point Extraction. *Microchim Acta*. Vol.152; pp. 29–33
- Zhefeng Fan. 2007. Determination of antimony(III) and total antimony by single-drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* Vol. 585; pp. 300–304
- Zheng, F. and Quan, S. 2006 Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide selective determination by flowinjection-hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*. Vol.22; pp. 1319-1322

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seher İrem ÇEVİK

Doğum Yeri : İzmit/Gebze

Doğum Tarihi :02.01.1985

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dil : İngilizce

Lise :Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi (2003)

Lisans : Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Mart 2009 – Ocak 2012)