

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

**Cu(II) VE Ni(II) SALİSİLALDOKSİM İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME
SONRASI FAAS İLE SU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER
METALLERİN TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Selen YILDIZ**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2007
KAYSERİ**

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

**Cu(II) VE Ni(II) SALİSİLALDOKSİM İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME
SONRASI FAAS İLE SU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER
METALLERİN TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Selen YILDIZ**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu Çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FBT-06-80 Kodu İle Desteklenmiştir.**

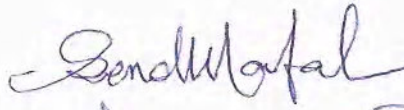
**Eylül 2007
KAYSERİ**

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU danışmanlığında **Selen YILDIZ** tarafından hazırlanan “**Cu(II) ve Ni(II) Salisilaldoksim ile Birlikte Çöktürme Sonrası FAAS ile Su Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Tayini**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

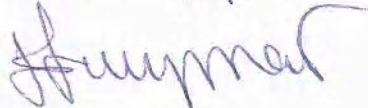
10.09.2007

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Şenol KARTAL



Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR



Üye : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun **14/09/2007**... tarih ve **2007/32-10** sayılı kararı ile onaylanmıştır.

14/09/2007



N. Ayyıldız

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmalarım sırasında her türlü manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr.Şerife TOKALIOĞLU'na sonsuz saygı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof.Dr. Şenol KARTAL ve Prof.Dr. Ahmet ÜLGEN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Arş Gör. Zeki AYDIN, Arş. Gör. Serkan ŞAHAN ve Tülay OYMAK'a teşekkür ederim.

Sürekli ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme ve varlığından güç aldığım sevgili kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

**Cu (II) VE Ni(II) SALİSİLALDOKSİM İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME
SONRASI FAAS İLE SU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER
METALLERİN TAYİNİ**

Selen YILDIZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada Cu(II)-salisilaldoksım çökeleği ile Fe(III) ve Pb(II), Ni(II)-salisilaldoksım çökeleği ile Cu(II) iyonlarının birlikte çöktürülmesi üzerine kurulan ayırma ve zenginleştirme metotları karşılaştırmalı olarak tanımlandı. Her bir metot için pH'nın etkisi, taşıyıcı element ve reaktif miktarları, çökeleğin bekleme süresi, örnek hacmi ve matriks etkileri gibi birlikte çöktürme şartları detaylı olarak incelendi. Analit iyonlarının tayinleri FAAS ile yapıldı. Elde edilen optimum şartlar pH 9, % 1(w/v)'lik salisilaldoksım hacmi: 750 µL ve Cu(II) ve Ni(II)'in miktarları sırası ile 2 ve 3 mg'dır. Her bir metot için deriştirme faktörü 20'dir. Metot gözlenebilme sınırları, demir(III) için 1.58, kurşun(II) için 3.56 ve bakır(II) için 1.32 µg/L'dir. Önerilen metotların kesinliği (%BSS), % 3.2'nin altında idi. Geliştirilen metodun doğruluğu için, çeşme suyu, deniz suyu ve baraj suyu örneklerine element ilavesi ve sertifikalı referans maddenin (TMDA Lake water) analizi yapıldı. Su örneklerindeki Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonları \geq % 90 olarak geri kazanıldı.

Anahtar Kelimeler: Birlikte çöktürme, Salisilaldoksım, Demir(III), Kurşun(II), Bakır(II), Alevli atomik absorpsiyon spektrometri

**DETERMINATION OF SOME TRACE METALS IN WATER SAMPLES BY
FAAS AFTER COPRECIPITATION WITH Cu(II) AND Ni(II)
SALICYLALDOXIMES**

Selen YILDIZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, September 2007

Thesis Supervisor : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ABSTRACT

In this study, the separation and preconcentration methods based on the coprecipitation of Fe(III) and Pb(II) ions with Cu(II)-salicylaldoxime coprecipitant and of Cu(II) with Ni(II)-salicylaldoxime coprecipitant were described comparatively. The coprecipitation conditions for the each method, such as the effect of the pH, the amounts of carrier element and reagent, standing time of coprecipitant, sample volume and matrix effects were examined in detail. The determinations of analyte ions were performed by FAAS. The optimal conditions obtained were pH 9, volume of salicylaldoxime of 1% (w/v): 750 μ L and amounts of Cu(II) and Ni(II): 2 mg and 3 mg, respectively. The preconcentration factor for each method was 20. The detection limit of the methods (3s/b) were obtained as 1.58 for iron(III), 3.56 for lead(II) and 1.32 μ g/L for copper(II). The precision (as RSD %) of described methods was below 3.2%. The each method developed was validated both with spiked tap water, sea water, dam water samples and by analysis of a certified reference material (TMDA-54.4, Lake water). It was found that Fe(III), Pb(II) and Cu(II) were recovered as $\geq 90\%$ from the water samples.

Keywords: Coprecipitation, Salicylaldoxime, Iron(III), Lead(II), Copper(II), Flame atomic absorption spectrometry

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	
2.1. Eser Elementlerin Canlılar için Önemi.....	4
2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği.....	7
2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	8
2.4. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri.....	10
2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	13
3. BÖLÜM	
ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ	
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	18
3.1.1. Işık Kaynakları.....	19
3.1.2. Oyuk Katot Lambaları.....	19
3.2. Atomlaştırıcılar	20
3.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar.....	20
3.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	21
3.3. Monokromatör	21
3.4. Alıcı	22

	<u>Sayfa No</u>
3.5. AAS'de Girişimler	22
3.5.1. Kimyasal Girişimler	22
3.5.2. Fiziksel Girişimler	23
3.5.3. İyonlaşma Girişimi	23
3.5.4. Spektral Girişimler.....	23
3.5.5. Zemin Girişimi	24
3.6. Zemin Düzeltme Teknikleri	24
3.6.1. Çift hat Yöntemi	24
3.6.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi	24
3.6.3. Zeeman Yöntemi.....	25
3.6.4. Smith-Hieftje Yöntemi	25
3.7. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	25
3.7.1. Duyarlık.....	25
3.7.2. Doğruluk.....	26
3.7.3. Kesinlik.....	26
3.7.4. Gözlenebilme Sınırı (DL).....	26
3.7.5. Tayin Sınırı (LOQ)	26
3.8. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	26
3.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	27
3.8.2. Standart Ekleme Yöntemi	27
4.BÖLÜM	
DENEYSEL BÖLÜM	
4.1. Kullanılan Aletler.....	28
4.1.1 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	28
4.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı	29
4.2.1. % 1(w/v)'lik Salisilaldoksim (SA)Çözeltisi.....	29
4.2.2. Stok ve Ara Stok Çözeltileri	30
4.2.3. Tampon Çözeltiler	30
4.3. Cu(II) ve Ni(II) Taşıyıcı Elementleri Kullanılarak Geliştirilen Birlikte Çöktürme Yöntemleri	32
4.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yöntemlerinin Optimizasyonu.....	33

4.4.1. pH Etkisi.....	33
4.4.2. Salisilaldoksim Miktarının Etkisi	35
4.4.3. Cu(II) ve Ni(II) Miktarının Etkisi	36
4.4.5. Çökeleğin Oluşum Süresinin Etkisi.....	38
4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi.....	39
4.4.7. Matriks İyonlarının Etkisi	40
4.4.8. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi	42
4.5. Yöntemin Doğruluğu ve Örneklere Uygulanması	42
4.5.1. Çeşme Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması	42
4.5.2. Deniz Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması	43
4.5.3. Baraj Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması.....	44
4.5.4. Standart Referans Madde (TMDA 54.4 Lake water) Analizi.....	45
5. BÖLÜM	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1. İnorganik Toplayıcı Çökelekler.....	11
Tablo 2.2. Organik Toplayıcı Çökelekler	11
Tablo 3.1 Alev Türleri.....	20
Tablo 4.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler	29
Tablo 4.2. Geri Kazanma Verimlerinin Çökelek Oluşum Süresi ile Değişimi	38
Tablo 4.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi.....	41
Tablo 4.4. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi.....	41
Tablo 4.5. Geliştirilen Yöntemlerin İstatistiksel Değerlendirmesi	42
Tablo 4.6. Çeşme Suyunda Analitlerin Geri Kazanma Değerleri	43
Tablo 4.7. Ege Denizi Edincik Körfez Suyunda Analitlerin Geri Kazanma Değerleri	44
Tablo 4.8. Kayseri Yemliha Baraj Suyunda Analitlerin Geri Kazanma Değerleri	45
Tablo 4.9. Sertifikalı Göl Suyu Örneğinin Analizi	46

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.....	18
Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası	19
Şekil 4.1 Salisilaldoksimin Kimyasal Yapısı	29
Şekil 4.2. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi.....	34
Şekil 4.3. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi	34
Şekil 4.4. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine %1(w/v)'lik SA Miktarının Etkisi.....	35
Şekil 4.5. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Üzerine %1(w/v)'lik SA Miktarının Etkisi	36
Şekil 4.6. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine Cu(II) Miktarının Etkisi.....	37
Şekil 4.7. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Üzerine Ni(II) Miktarının Etkisi.....	38
Şekil 4.8. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi	39
Şekil 4.9. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Üzerine Örnek Hacminin Etkisi	40

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Eser element terimi $\mu\text{g/g}$ ya da $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır.

Eser elementler, buldukları ortamda çok küçük derişimde oldukları için ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Tayin öncesi, analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Eser elementlerin buldukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matris, birçok bileşenden oluşabilir. Ortam, eser tayinine etki etmiyor ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri” denir. Eser elementin derişimi artırma son çözeltilerde yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir.

Eser elementlerin önderştirilmesi amacıyla özütleme, elektrolitik derişirme, iyon değiştirme, uçurma, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında yer alan birlikte çöktürme, sulu çözeltilerden eser metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik karakterli

çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorpsiyonları sağlanır. Birlikte çöktürme ile eser elementlerin kantitatif olarak ayrılmasında taşıyıcılar kullanılır. Taşıyıcı, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar örnek çözeltisine ilave edilmelidir. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir [1].

Bu çalışmada, atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu çözeltide bazı eser elementlerin tayini için taşıyıcı element olarak Cu(II) ve Ni(II), çöktürücü reaktif olarak salisilaldoksim kullanımı araştırıldı. Deneyleerde Cu(II) ve Ni(II)'nin pH 9.0'da ayrı ayrı salisilaldoksim çökeleği oluşturuldu. 10 dakika bekleme sonrasında Fe(III) ve Pb(II) iyonları ilk çökelek yüzeyinde, Cu(II) iyonu ise ikinci çökelek yüzeyinde adsorbe oldu. Çökelekler santrifüj edildikten sonra, 3 M HNO₃'te çözüldükten sonra, analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Birlikte çöktürme metodunun etkinliği, örnek çözeltisinin pH'ı, taşıyıcı element miktarı, salisilaldoksim miktarı, çökelek oluşum süresi, örnek çözeltisinin hacmi, matriks etkisi gibi parametrelerinin taranması ile belirlendi. Optimize edilen yöntem, deniz suyu, çeşme suyu, baraj suyu ve TMDA 54.4 lake water standart referans maddesine uygulandı.

2. BÖLÜM

ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır ve birçok alanda eser element tayinleri yapılmıştır ve günümüzde çalışmaları devam etmektedir [1-3].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya major bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Bir çok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine

benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir [2]. Eser element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır [3].

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması.

Zenginleştirme yöntemleriyle eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

2.1. Eser Elementlerin Canlılar İçin Önemi

Normal bir insan vücudunda beş ana elementin (karbon, hidrojen, oksijen, azot ve fosfor) organik bileşikleri ile kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, kükürt ve klor gibi elementler vardır. Bunların dışında kalan elementlerin toplamı, 70 kg gelen bir insanda ancak 10 g civarında olup bu elementlere eser elementler denir. Son araştırmalar 11 element dışında 40-50 kadar elementin de insan vücudunda bulunduğunu göstermiştir. Son yüzyılda bu elementlerden 20 kadarının yaşamsal önemi anlaşılmıştır. Diğerlerinin ise işlevleri, vücuda giriş şekilleri, yarar ve zararları henüz tam olarak, anlaşılamamıştır. Ancak bazı elementlerin vücuda alerjik, toksik ve kanserojen etki yaptıkları da kesin olarak anlaşılmıştır. Genel olarak vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin bile fazlası vücuda zararlı, toksik etki yaparken, yetersiz alınmalarında eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve bozukluklar görülür. Aşağıda bazı eser metallerin insan vücudundaki önemi ve etkileri belirtilmektedir [4].

Demir: Hemoglobin, miyogloblin, sitokrom ve diğler enzimlerin bileşenidir. Oksijen taşınması ve saklanması için olduğu kadar hücrelerde biyokimyasal oksidasyon için de önemli bir elementtir. Demir eksikliği, demir eksikliği anemisi diye adlandırılan vücutta genel bir zayıf düşme ve bitkinliğe neden olur. Demir eksikliğinin neden olduğu anemilere çocuklarda altı aylık iken, bayanlarda ise 30-50 yaş arasında sık rastlanmaktadır. Ayrıca demir eksikliğinde glosit, papilanın antrofisi, dudak kenarlarının yarılanması, kuru ve çatlak deri, enfeksiyonlara karşı direncin azalması gözlenir. Sağlıklı bir insanın vücudunda 5-7 g civarında demir bulunur. Yetişkin bir insanın günde yaklaşık 18 mg demir alması gerekir. Karaciğer, böbrek, yürek, yumurta sarısı, bazı kurubaklagiller ve deniz ürünleri demir içeren besinler arasındadır. Öte yandan, demirin gereğinden yüksek olması da sağlığa zararlıdır. Anormal ölçüde yüksek düzeylerdeki demir, karaciğerde siroza, pankreasta fibrosise yol açabilmekte, şeker hastalığına ve kalp rahatsızlıklarına neden olabilmektedir.

Bakır: Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenen bakır, vücuttaki tüm oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için gereklidir. Süperoksit dismutaz, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirozinaz, depoamin β-hidroksilaz, seruloplazmin, S-amino levulinat dehidrataz gibi enzimler bakır içerirler. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50 – 120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir.

Kurşun: Kemiklerde birikir. Kolaylıkla kalsiyumun yerini alabilir. Ancak çoğu bileşiği suda çok az çözüldüğü için yıllarca zehir etkisi üzerinde fazla durulmamıştır. Kurşundan kaynaklanan rahatsızlıklar meslek hastalıkları arasında ilk sırayı alır. Kurşun zehirlenmesi en çok görülen zehirlenmedir. Zehirlenmede uykusuzluk, yorgunluk, işitme ve görme bozukluğu, kramp ve ağırlık kaybı görülür [4].

Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme: Çöktürme metotlarının elementlerin ayrılmasında kullanımı sulu çözeltilerde bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında, kollektör denilen taşıyıcılar kullanılır. İnorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak, eserlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanması sağlanır. Birlikte çöktürmenin mekanizması, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve deneysel şartlara bağlıdır. Buna göre birlikte çökme hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir [5-6].

Özütleme: Özütleme yöntemi, eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, hızlı ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki fazdan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında şelat sistemleri, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle tercih edilir.

İyon Değiştirme: İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin, büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yöntemde eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementin dağılma katsayısının küçük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır.

Elektrolitik Biriktirme: Eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için elektroliz de uygun bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Uçurma: Yöntem kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygundur. Ancak inorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Bu zenginleştirme yönteminde matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS (Atomik Floresans Spektroskopisi)'de kullanılan Hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), dc ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS)'de matriks ayrılması yaygındır.

2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser metal iyonlarının bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir [4-6]. Genel olarak eser metal çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro- Makro ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser analizinde, özellikle ikinci uygulama sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur:

Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiğı için zemin girişimleri azalır. Seçimlilik artar.

2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi düşünülebilir. Ancak pratikte aşağıda açıklanan bir takım sınırlamalar vardır [3-5].

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değıeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100'den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştıracının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe, değışik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğeri cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

Tekniğın Basitliğı ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı yaklaşık 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kontaminasyon riskini artırır.

Birlikte Çöktürme: Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltideki eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsedme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu (Inclusion), toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonların, birlikte çöken iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler "izomorf karışık kristaller", ikinci türdekiler ise, "anormal karışık kristaller" olarak adlandırılırlar. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek $BaSO_4$ toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme (occlusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralliteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin, $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar. Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen birlikte çöktürme olayı gerçekte daha karmaşıktır. Bu mekanizmaların birlikte çöktürmedeki payları eser elementlerin derişim düzeyleri kadar çöktürme şartlarıyla da büyük ölçüde değişir.

2.4. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Birlikte çöktürmeyle oluşturulan büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, inorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağı aynı anda çok elementi tayin etmeye müsait ise, grup biriktirmesi tercih edilebilir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^- , Cl^- , Br^- gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir. İnorganik ve organik toplayıcı çökelekler ile ilgili örnekler Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de verilmiştir [1].

Tablo 2.1 İnorganik Toplayıcı Çökelekler.

Toplayıcı	Çöktürücü	Birlikte Çöktürülen Elementler	Örnek
Cu	H ₂ S	Pb, Sb, Ru(IV)	Silikatlar, toprak
Pb	H ₂ S	Cu, Au, Pb, Pt, Tl	Doğal sular
Tl	H ₂ S	Çeşitli metaller	Metalik Al
Mo	H ₂ S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge Sb, Sn, Tl	Metaller
Al	NH ₃	Nadir Toprak Metalleri	Kayaçlar
Cu	8-hidroksikinolin	Al, Fe, Mg, Mn	Tungsten
La	NH ₃	Çeşitli metaller	Süt, gümüş, bakır
As	H ₃ PO ₂	Te, Se	Metalik kurşun
Al	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	Saf su
Fe, Mg	OH ⁻ PO ₄ ³⁻	Çeşitli Metaller	Doğal sular
Pb	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	Saf su

Tablo 2.2 Organik Toplayıcı Çökelekler.

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte Çöken Eser Elementler
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi
Difenil Guanidin İyodür	Tl(III)
Metilen Mavisi İyodür	In
Amonyum Dipikrilaminat	K, Rb, Cs
Amonyum Tetra Fenil Borat	K
Arsenazo I	Sc, Nadir Toprak Elementleri
Stilbazo	W, Pu
Eriokrom Siyahı T	Cr
1-Nitroso-2-Naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu
Kupferon	Ti, V, Zr

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmesi ve yıkanabilmesidir.
2. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmesidir.
3. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.
4. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

Bu sayılan özelliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden birisi ile oluşturulur:

1. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
2. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,
3. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,
4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp, sulu ortama ilavesiyle,

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olan birisi ile oluşturulup, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltilinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-Işını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır.

Organik toplayıcılar kullanılarak birkaç çöktürme mekanizması mümkündür. Bunlardan birisi, yardımcı reaktif, çözeltide oluşan anyonik kompleks ile iyon çifti oluşturan organik katyon olabilir. İyon çifti, suda çözünmeyen reaktifin aşırısıyla birlikte çöker. Diğer bir mekanizma da, anyonik reaktif, asidik çözeltide reaktifin aşırısıyla beraber çökerek, çözünmeyen tuza dönüşerek ayrılan iyon olarak davranır. Birlikte çöktürmenin diğer bir tipi, organik reaktif ilavesiyle, ayrılacak iyon ile iç kompleks bileşiğinin oluşumunu içerir. Bu iç kompleks, aynı reaktifin aşırısının ilavesiyle birlikte çöker. Organik toplayıcılar ile gerçekleştirilen birlikte çöktürmenin bir diğeri, çözeltiliye ilave edilen organik reaktif ile şelat oluşumu ve sonra da suda çözünmeyen organik reaktif ile birlikte çökmedir. Bu tür reaktiflerle yapılan birlikte çöktürmenin en son şekli, karışık organik ligandlarla metal iyonlarının çöktürülmesidir.

2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

Birlikte çöktürme yöntemi tatlı sularda, deniz suyunda ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin ng/g veya µg/g düzeyindeki eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır.

Tokaloğlu ve arkadaşları Cu(II) taşıyıcı elementi ve 2- merkaptobenzotiazol reaktifini kullanarak Pb(II) ve Cd(II) tayini için yeni bir birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Optimize edilen bu yöntemi, su ve sebze örneklerindeki analitlerin FAAS ile tayini için kullanmışlardır [7].

Atanassova ve arkadaşları, atık su ve nehir suyundaki Se, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd eser elementlerini sodyum dietil ditiyokarbamat ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir [8].

Vircavs ve arkadaşları, sulu çözeltide 5-bromo ve 2 metil tiyoqualin-8-tiol ile Cd(II), Cu(II) ve As(III) elementlerinin birlikte çöktürerek tayin etmişlerdir [9].

Atsumi ve arkadaşları su örneklerindeki kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürerek grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir. Deriştirme faktörü 100 olarak alınmıştır. Gözlenebilme sınırı 2.9 pg/mL olarak bulunmuştur. Metod nehir suyunda kadmiyum tayini için başarıyla uygulanmıştır [10].

Mao ve ark., Cu(II)-dietilditiyokarbamat toplayıcı çökeleği kullanarak on-line olarak geliştirdikleri birlikte çöktürme yöntemi ile toprak ve sedimentlerdeki eser düzeydeki Ag^+ iyonlarının tayinin FAAS ile yapmışlardır [11].

Elçi ve arkadaşları, taşıyıcı element olarak kobaltı, şelatlaştırıcı reaktif olarak sodyum dietil ditiyo karbamatı kullanarak, tuz içeriği yüksek olan örneklerde Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi ve Cr eser elementlerini birlikte çöktürdükten sonra alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin bağıl standart sapması % 3.5-6.9, analitler için gözlenebilme sınırı 4-64 $\mu\text{g/L}$ aralığında bulunmuştur [12].

Kashiwaga ve arkadaşları atık suda Se(IV) ve Se(VI) türlemesini GFAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Bu metotta, tellur toplayıcı element ile Se(IV) birlikte çöktürülürken, Se(VI), hidrazinyum sülfat ile Se (IV)'e indirgendikten sonra tellur ile birlikte çöktürülmüştür. Su örneğinde selenyum için gözlenebilme sınırı 0.5 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur [13].

Kagaya ve arkadaşları atık suda Sn(II), Pb(II) ve Sb(III) eser elementlerini, galyum fosfat toplayıcı çökeleğini kullanarak grafit fırınlı AAS ile birlikte çöktürerek tayin etmişlerdir. Kurşun için bağıl standart sapma %0.54, gözlenebilme sınırı 0.2 ng/mL olarak bulunmuştur [14].

Pei ve Fang, jeolojik örneklerdeki gümüş tayini için alevli AAS tekniğini kullanmışlardır. Analit, 1,10 fenantrolin varlığında Fe(II)-dietilditiyokarbamat kompleksi ile birlikte çöktürülerek matriksten ayrılmıştır. Çökelek, izobütümetil keton ile çözülmüştür [15].

Elçi ve arkadaşları su örneklerinde bazı eser elementleri (Cu,Co,Pb,Cd,Ni) FAAS ile tayin etmişlerdir. Bunun için seryum(IV) hidroksit ile birlikte çöktürme metodunu uygulamışlardır. Metod, GBW 07309 standart referans maddesinin analizi ile doğrulanmıştır [16].

Saraçoğlu ve arkadaşları, idrar, sediment ve diyaliz çözeltilerindeki bazı ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi samaryum hidroksit birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir [17].

Şahin ve arkadaşları, eser düzeydeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi üzerinde çalışmışlardır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır. Kantitatif birlikte çöktürme için çeşitli analitik değişkenleri araştırmışlardır. Yöntemi çeşitli deniz suyu, atık su gibi doğal su örneklerindeki analit iyonlarının tayinine uygulamışlardır [18].

Ashino ve arkadaşları, yüksek saflıktaki demirde eser Se ve Te elementlerini askorbik asit ile indirgemeyele elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir. Se ve Te için gözlenebilme sınırları 0.01 µg/g bulunmuştur [19].

Nakajima ve arkadaşları denizsuyundaki kurşunu online önderiştirme-elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir. Demir(III) hidroksit ile birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonu ile ng derecesinde kurşunu analiz etmişlerdir. Metod,denizsuyunda kurşun analizi için uygulanabilir olarak kabul edilmiştir [20].

Çinko hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle deniz suyundaki Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Hg(II), La(III), Ni(II), Pb(II) ve Sn(IV) elementleri ICP ile Kenaway tayin etmiştir [21].

Hiraide ve arkadaşları, Cu(II)-humik kompleksleri oluşturarak indiyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemini uygulamışlardır. Örnek çözeltilisine, indiyum hidroksit ilave edilmiştir. Humik maddelerin tayini, 400 nm dalga boyunda spektrofotometreyle, ağır metallerin tayini ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir [22].

Minami ve arkadaşları, su örneklerindeki eser miktarda kobalt ve nikeli skandiyumhidroksit ile pH 8.0-10.5 aralığında birlikte çöktürme yöntemiyle tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı kobalt için 5.0 pg/mL, nikel için 10.0 pg/mL olarak bulunmuştur.Geliştirilen metod su ve nehir suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır [23].

Akagi ve arkadaşları, deniz suyundaki eser elementleri galyumhidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Galyum iç standardı kullanılarak Al, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y ve Pb tayin edilmiştir [24].

Atsuya ve arkadaşları, su örneklerindeki kurşun ve seleniyumu nikelpirolidinditiyokarbamat kompleksi ile birlikte çöktürme metoduyla tayin etmişlerdir. Katı örnekleme tekniği ile iç standart metodunu kullanarak AAS ile gerçekleştirmişlerdir [25].

Jianbo ve arkadaşları germanyumu nikelhidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi ile tayin etmişlerdir. Gözlenebilirlik sınırı 0.11 µg/L bulunmuştur [26].

Fang ve arkadaşları, yüksek derişimdeki demir varlığında biyolojik örneklerdeki kurşunun birlikte çöktürülmesi için orijinalde sürekli proses olarak tanımlanan bir yöntemi değiştirmişler ve akışa enjeksiyon sistemini kullanarak yöntemi on-line zenginleştirme işleme adapte etmişlerdir. Bu yöntemde kurşun, Fe(II)-hekzametilenamonyum hekza-metilen-ditiyokarbamat kompleksi ile çöktürülmüş ve süzme işlemi uygulanmadan bir reaktörde toplanmıştır. Daha sonra çökelek izobütülmilketonda çözülerek doğrudan AAS'nin sisleştirici -atomlaştırıcı kısmına verilmiştir [27].

Fang ve Dong, kan örneklerindeki nikel ve kadmiyumu, demir hekzametilen-ditiyokarbamat kompleksi ile kapalı bir reaktörde süzme işleminden geçirmeden birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirmişler ve tayinde de elektrotermal AAS kullanmışlardır [28].

Niskavana ve Kontas, grafit fırınlı AAS ile jeolojik örneklerdeki eser Te, Se, Ag, Ro, Pt, Pd ve Au tayini için birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Bu elementler, indirgeyici olarak SnCl₂ ve toplayıcı olarak civa kullanarak birlikte çöktürme yöntemiyle matriksten ayrılmıştır. Çabuk buharlaşabilen elementlerin tayininde (Te, Au, ve Ag) matriks düzenleyici olarak iridyum kullanılmıştır [29].

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Denge de bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_j , temel düzeydeki atom sayısına, N_0 , oranı Boltzman eşitliği ile verilir [29].

$$N_j/N_0 = A \times \exp(-\Delta E/kT)$$

Burada;

k : Boltzmann sabiti olup $k = 1,38 \times 10^{-16}$ J s.

T : Mutlak Sıcaklık (K).

E_j : Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı.

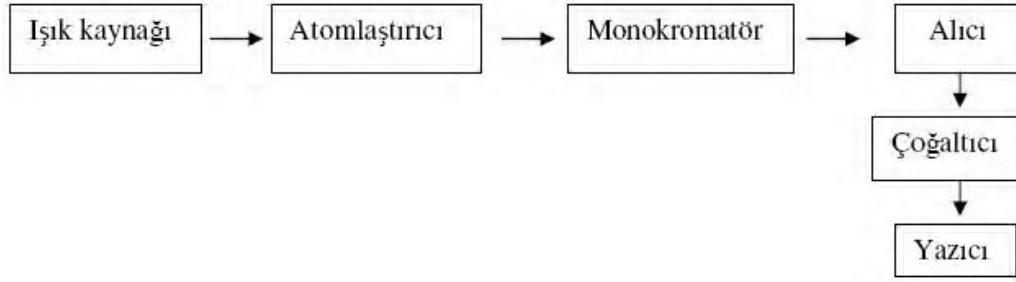
N_j : Uyarılmış atom sayısı.

N_0 : Temel düzeydeki atom sayısı.

Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (hat spektrumu) ibarettir.

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 3.1'de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur [30,31].



Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması

Düzenegin ilkesi diğer spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde nicel analiz esası, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddeti, I_0 , ortamdaki ışın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorpsiyon, $A = \log I_0/I = abc$ şeklinde formüle edilir.

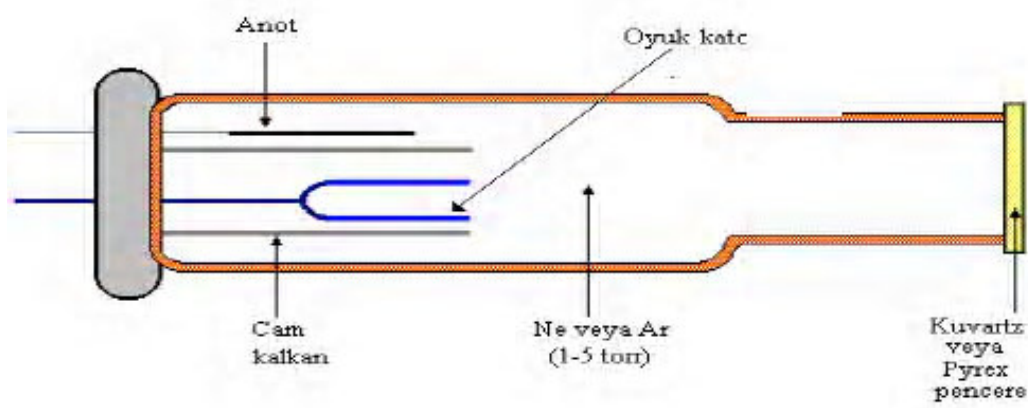
Yöntemin en önemli avantajlarından birisi tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir [32, 33].

3.1.1. Işık Kaynakları

Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ \AA}$ genişliğinde). Bu hatlar sürekli ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

3.1.2. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası

Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır.

Elektrotlar arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA lik bir akım oluşturulur. İntert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

3.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alev Türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Nitröz Oksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	Nitröz Oksit	2800

3.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırın'dır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5-10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110°C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700°C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur.(1800–2500 °C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100–200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre bir çok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısıl çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlılık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

3.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

3.4. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

3.5. AAS'de Girişimler

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder [34,35].

3.5.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

3.5.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sislesme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz.

3.5.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir.

3.5.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir band şeklinde ortaya çıkar ve tayinin yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yöntemindeki doğrunun eğimi sabit kaldığı halde absorpsiyon büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.5.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

3.6. Zemin Düzeltme Teknikleri

3.6.1. Çift hat Yöntemi

Absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasında elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlere ait absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir.

3.6.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi

Bu yöntemde oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya hidrojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımalar bir ışık bölücü yardımıyla ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimlerine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. İki sinyal arasındaki fark örneğin gerçek absorbans değerini verir.

3.6.3. Zeeman Yöntemi

Zeeman yöntemi, bir manyetik alanın uygulanması ile atomik enerji düzeylerinin yarılmaya uğraması olayıdır. Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılmakta ve bu olaya normal zeeman etkisi adı verilmektedir. Singlet düzeyler dışındaki düzeyler arasında gerçekleşen geçişlerde hatların daha fazla sayıda bileşenlere yarılmaya uğraması ise, kural dışı zeeman etkisi olarak adlandırılır. Normal zeeman etkisi olayında oluşan bu spektral bileşenlere π , σ^- ve σ^+ bileşenleri adı verilir. Oluşan bu bileşenlerden π bileşeni, söz konusu elementin manyetik alan yok iken absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken, σ^- ve σ^+ bileşenleri π bileşenine göre sırasıyla daha büyük ve daha küçük dalga boylarındadır ve her biri π bileşeninin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında böylece ayrılan bileşenler, ayrıca birbirine dik düzlem dalgalarıdır. π bileşeni manyetik alana paralel olarak yönelirken, σ^- ve σ^+ bileşenleri manyetik alana dik yönde yönelirler. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesi, bu bileşenlerin farklı yönlerde polarize olması özelliğinden faydalanılır.

3.6.4. Smith-Hieftje Yöntemi

Oyuk katot lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse pik yarılar ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş analit absorbansıdır.

3.7. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

3.7.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

3.7.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

3.7.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

3.7.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $x = k_{\text{ör}} x + 3 \cdot \text{skör}$ ile bulunan derisimdir. $K_{\text{ör}} x$, kör çözeltinin ortalama sinyali ve skör de standart sapmasıdır, bulunan x absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

3.7.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim DL değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir.

3.8. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

3.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbands değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbandsı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

3.8.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbands derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltilerin absorbandsı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbandslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir [1].

4.BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan Fe(III), Cu(II) ve Pb(II) elementlerinin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini için birlikte çöktürme yöntemini esas alan iki farklı zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için taşıyıcı element olarak Cu(II) ve Ni(II), çöktürücü reaktif olarak salisilaldoksim kullanıldı. Çökelek oluşumundan sonra oluşan çökelek, 5 mL 3 M nitrik asit ile ısıtıcı üzerinde kısa bir süre ısıtıldı ve çözeltideki metal iyonları FAAS ile tayin edildi.

4.1. Kullanılan Aletler

4.1.1 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Tez çalışması süresince eser metal iyonlarının tayinleri Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Tayin edilen her bir elemente ait çalışma parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarı Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Gaz Akış Hızı (L/dk)	
				Yakıcı Gaz (Hava)	Yanıcı Gaz (Asetilen)
Cu	324.8	0.7	30	17	2.0
Fe	248.3	0.2	30	17	2.0
Pb	283.3	0.7	12	17	2.0

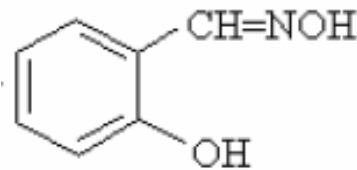
4.1.2 pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

4.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

4.2.1. % 1(w/v)'lik Salisilaldoksim (SA) Çözeltisi

% 98 saflıktaki o-salisilaldoksim tozundan (Acros) 1.0 g tartıldı ve etilalkol ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti günlük olarak hazırlandı. Çöktürücü reaktif olarak kullanılan salisilaldoksimin kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir. Molekül ağırlığı 137.14 g/ moldür.



Şekil 4.1. Salisilaldoksimin Kimyasal Yapısı

1 M HNO₃ Çözeltisi: 17.4 mL derişik HNO₃ (d: 1.40 g/ml, % 65 (w/w)'lik) alınıp, saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3 M HNO₃ Çözeltisi: 52.2 ml derişik HNO₃ (d: 1.40 g/ml, % 65 (w/w)'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

1 M HCl: 8.3 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37(w/w)'lik) alınıp saf suyla 100 ml'ye tamamlandı.

3 M HCl: 24.9 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 ml'ye tamamlandı.

4.2.2. Stok ve Ara Stok Çözeltileri

20 µg/mL Cu(II) Ara Stok Çözeltisi: 1000 µg/mL derişimindeki Cu(II) stok çözeltisinden 200 µl alınıp 10 mL'ye tamamlanarak 20 µg/mL ara stok çözeltisi hazırlandı.

10 µg/mL Fe(III) Ara Stok Çözeltisi: 1000 µg/mL derişimindeki Fe(III) stok çözeltisinden 100 µl alınıp 10 mL'ye tamamlanarak 10 µg/mL ara stok çözeltisi hazırlandı.

40 µg/mL Pb(II) Ara Stok Çözeltisi: 1000 µg/mL derişimindeki Pb(II) stok çözeltisinden 400 µl alınıp 10 mL'ye tamamlanarak 40 µg/mL ara stok çözeltisi hazırlandı.

4.2.3. Tampon Çözeltiler

pH 4 tamponu: 77.00 g NH₄CH₃COO (%98, 77.08 g/mol) suda çözüldü, 413 mL derişik CH₃COOH(%100, 60.05 g/mol, d=1.05 g/mL) ilave edildi ve saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 117 g NH₄CH₃COO (%98, 77.08g/mol) saf suda çözüldü, 5mL derişik CH₃COOH (%100, 60.05 g/mol, d=1.05 g/mL) ilave edildi ve saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH 7 tamponu: 12.44 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99.99, 136.08 g/mol) ve 10.67 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, 177.96 g/mol) karışımı bir miktar saf suda çözülerek 1 L'ye saf su ile tamamlanmıştır.

pH 8 tamponu: 107.00 g NH_4Cl (%99, 53.49 g/mol) ve 8 mL derişik NH_3 (%25, $d=0.91$ g/mL, 17g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 17.02 g NH_4Cl (%99, 53.49 g/mol) ve 28.26 mL NH_3 (%25, $d=0.91$ g/mL, 17.007 g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek saf su ile 1L'ye tamamlandı.

pH 10 tamponu: 70.00 g NH_4Cl (%99, 53.49 g/mol) ve 57.0 mL NH_3 (%25, $d=0.91$ g/mL, 17.007 g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek saf su ile 1L'ye tamamlandı.

100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Ni^{2+} ara stok çözeltisi: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ derişimindeki Ni^{2+} stok çözeltisinden 1 mL alınıp 10 mL'ye 1 M HNO_3 ile tamamlandı.

200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Cu^{2+} ara stok çözeltisi: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ derişimindeki Cu^{2+} stok çözeltisinden 1 mL alınıp 10 mL'ye 1 M HNO_3 ile tamamlandı.

400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Pb^{2+} ara stok çözeltisi: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ derişimindeki Pb^{2+} stok çözeltisinden 1 mL alınıp 10 mL'ye 1 M HNO_3 ile tamamlandı.

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Pb^{2+} : 1.60 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tartılarak az miktarda saf su ile çözüldü. %2'lik HNO_3 çözeltisi ile balon jodede 1000 mL'ye tamamlandı.

50000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Na^+ stok çözeltisi: 12.72 g NaCl tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Na^+ stok çözeltisi: 0.254 g NaCl tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Ca^{2+} stok çözeltisi: 29.5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik Ca^{2+} stok çözeltisi: 0.59 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50000 µg/mL'lik Mg²⁺ stok çözeltisi: 57 g Mg(NO₃)₂.6H₂O tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

1000 µg/mL'lik Mg²⁺ stok çözeltisi: 1.05 g Mg(NO₃)₂.6H₂O tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50000 µg/mL'lik K⁺ stok çözeltisi: 12,9 g KNO₃ tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

1000 µg/mL'lik K⁺ stok çözeltisi: 0.259 g KNO₃ tartılıp, saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

4.3. Cu(II) ve Ni(II) Taşıyıcı Elementleri Kullanılarak Geliştirilen Birlikte Çöktürme Yöntemleri

Çöktürücü reaktif olarak salisilaldoksim ve taşıyıcı element olarak Cu(II) ve Ni(II) kullanılarak geliştirilen birlikte çöktürme yöntemlerinin optimizasyonu için model çözeltiler hazırlandı. Cu(II) nin taşıyıcı element olarak kullanıldığı yöntemde 50 mL'lik santrifüj tüpünün içerisine az miktarda su, taşıyıcı element olarak 1000 µg/mL Cu(II)'den 2 mL (2 mg), tayin elementi olarak 10 µg Fe(III) ve 40 µg Pb(II) ilave edildi. % 1(w/v)'lik salisilaldoksimden 0.75 mL eklendikten sonra model çözeltilerin pH'sı tampon çözeltiler kullanılarak ilgili pH'ya ayarlandı.

Geliştirilen diğer birlikte çöktürme yönteminde taşıyıcı element olarak Ni(II) kullanıldı. Hazırlanan model çözelti ortamına 1000 µg/mL Ni(II)'den 3 mL (3 mg), tayin elementi olarak 10 µg Cu(II) ilave edildi. % 1(w/v)'lik salisilaldoksimden 0.75 mL eklendikten sonra model çözeltilerin pH'sı tampon çözeltiler kullanılarak ilgili pH'ya ayarlandı.

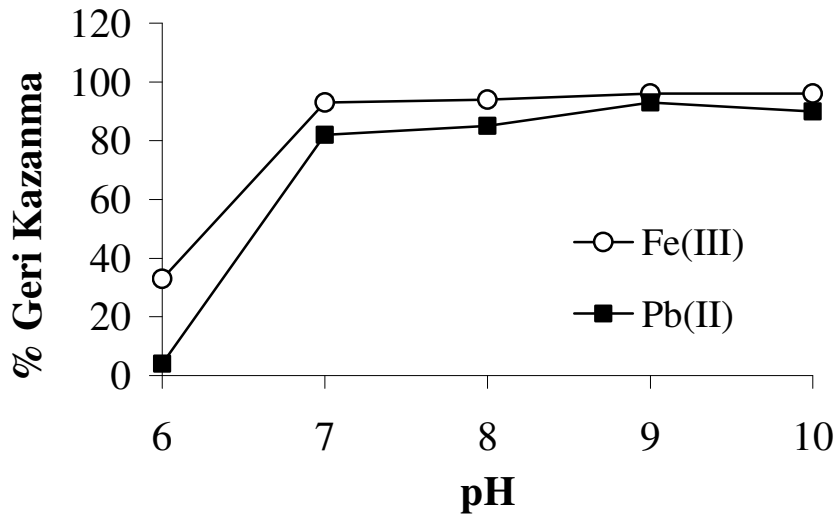
Oluşan her iki çökelek yüzeyinde analitlerin toplanması için 10 dak. beklendi ve 3500 rpm'de 10 dak. santrifüj yapıldı. Çökeleklerin üzerindeki sıvı atıldıktan sonra, her iki çökelek üzerine 3 M HNO₃'den 5 mL ilave edildi. Isıtıcı tabla üzerinde çok az ısıtıldıktan sonra çözelti, 1 M HNO₃ ile 10 mL'lik hacime tamamlandı. Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) tayinleri FAAS ile yapıldı.

4.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yöntemlerinin Optimizasyonu

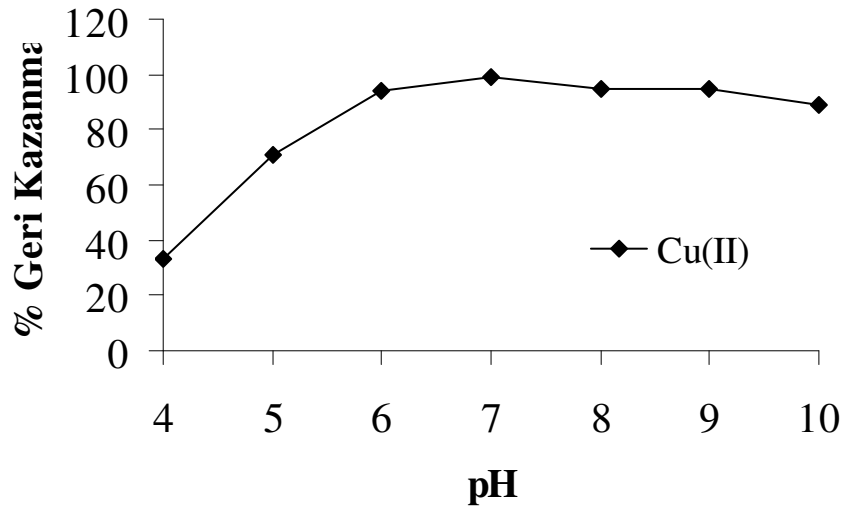
Geliştirilen her iki birlikte çöktürme yönteminin optimizasyonu çalışmalarında, tayini yapılacak elementlerin geri kazanma değerine, pH, taşıyıcı element miktarı, kompleksleştirici veya çöktürücü reaktif miktarı, örnek hacmi ve matriks bileşenlerinin etkisi gibi parametreler incelendi.

4.4.1. pH Etkisi

İncelenen eser elementlerin (Cu(II), Fe(III) ve Pb(II)) salisilaldoksim ile birlikte çöktürülmesine pH etkisi incelendi. Bu amaçla Cu(II)'nin taşıyıcı element olarak kullanıldığı yöntemde hazırlanan model çözelti ortamına, taşıyıcı element olarak 1000 µg/mL Cu(II)'den 2 mL (2 mg), tayin elementi olarak 10 µg Fe(III) ve 40 µg Pb(II) ilave edildi. % 1(w/v)'lik salisilaldoksim'den 1 mL eklendikten sonra model çözeltilerin pH'sı ilgili tampon çözeltiler kullanılarak 6-10 arasında ayarlandı. Taşıyıcı element olarak Ni(II)'nin kullanıldığı diğer birlikte çöktürme yönteminde ise, model çözelti ortamına 1000 µg/mL Ni(II)'den 3 mL (3 mg), tayin elementi olarak 10 µg Cu(II) ilave edildi. % 1(w/v)'lik salisilaldoksim'den 1 mL eklendikten sonra model çözeltilerin pH'sı ilgili tampon çözeltiler kullanılarak 4-10 arasında ayarlandı. Tayin elementlerinin çökelek yüzeyinde tutunması, santrifüj, dekantasyon ve çözme işlemlerinden sonra, Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) tayinleri FAAS ile yapıldı. Elde edilen geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2 ve 4.3'de gösterilmiştir. Fe(III), pH 7-10 aralığında, Pb(II), pH 9'da, Cu(II) ise pH 6-10 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlara göre incelenen elementler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH 9 olarak belirlenmiştir.



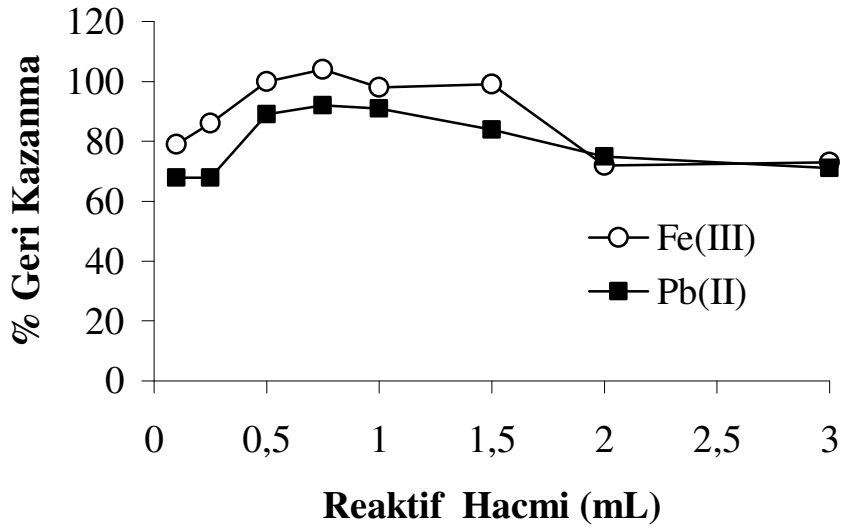
Şekil 4.2. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi
(Taşıyıcı Element: 2 mg Cu, Reaktif Miktarı: %1 (w/v)'lik SA'den 1 mL).



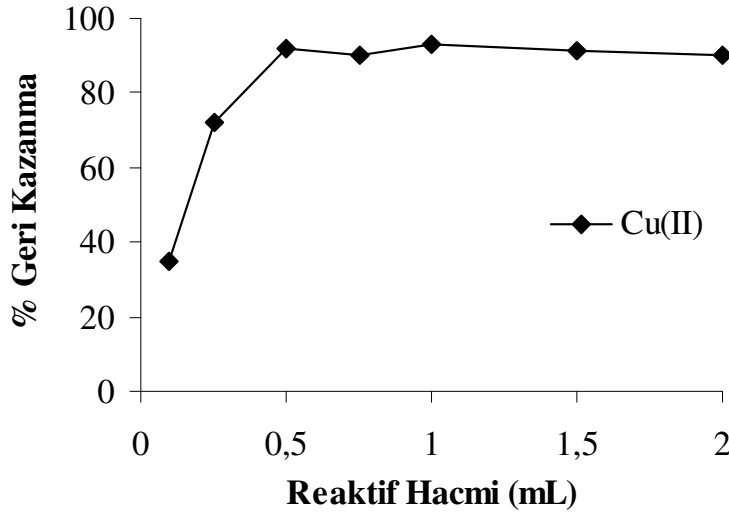
Şekil 4.3. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi
(Taşıyıcı Element: 3 mg Ni, Reaktif Miktarı: %1 (w/v)'lik SA'den 1 mL).

4.4.2. Salisilaldoksim Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde kompleksleştirici reaktif olan salisilaldoksim'in çalışılan eser elementlerin geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla hazırlanan model çözeltilere yukarıda belirtilen ilgili miktarlarda taşıyıcı element ve tayin elementleri ilave edildikten sonra, Cu(II) taşıyıcı element iken % 1 (w/v)'lik SA'den 0.1 mL - 3 mL aralığında, Ni(II) taşıyıcı element iken % 1 (w/v)'lik SA'den 0.1 - 2 mL aralığında değişen miktarlarda eklendi. Çözeltilerin pH'sı 9'a ayarlandıktan sonra geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4 ve 4.5'de görülmektedir. Cu(II) 0.5-2 mL , Pb(II) 0.75 ve 1 mL, Fe(III) ise 0.5-1.5 mL SA hacim aralığında % 90-104 geri kazanılmıştır. Her iki yöntem için de optimum SA miktarı 0.75 mL olarak alınmıştır. Reaktifi olmaksızın gerçekleştirilen çalışmalarda, ilgili metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. Bu nedenle çalışmalarda salisilaldoksim kullanımı gereklidir.



Şekil 4.4. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine %1(w/v)'lik SA Miktarının Etkisi (Taşıyıcı Element: 2 mg Cu, pH 9, n=3).

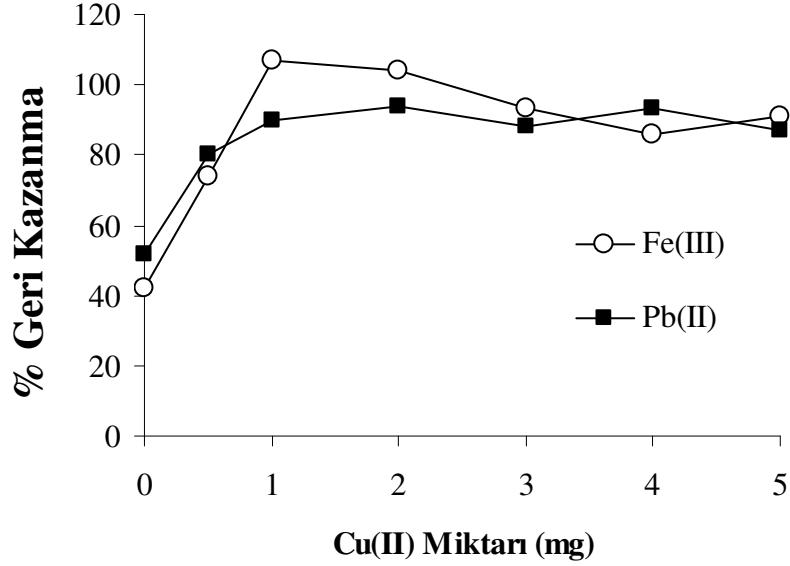


Şekil 4.5. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Üzerine %1(w/v)'lik SA Miktarının Etkisi (Taşıyıcı Element: 3 mg Ni, pH 9, n=3).

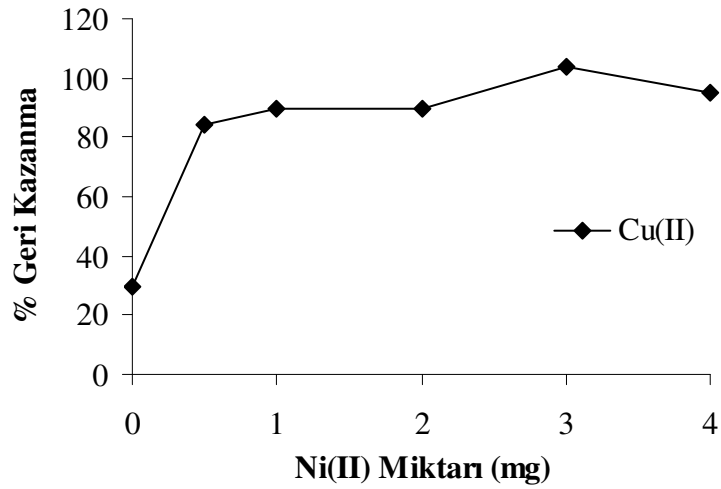
4.4.3. Cu(II) ve Ni(II) Miktarının Etkisi

Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemlerinde, Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) elementlerinin geri kazanma değerlerine taşıyıcı element olarak kullanılan Cu(II) ve Ni(II) miktarlarının etkisi incelendi. Hazırlanan model çözeltilere 0.75 mL % 1 (w/v)'lik SA reaktifi ve ilgili analitler ilave edildikten sonra, çözeltilerin pH'sı 9'a ayarlandı. Model çözeltilere ilave edilen Cu(II) miktarı 0 - 5 mL arasında, Ni(II) miktarı ise 0 - 4 mL arasında değiştirildi. Çökelek oluşumu, santrifüj ve dekantasyon işlemlerinden sonra, çökelek 3 M HNO₃ ile çözülerek analitler asidik ortamda FAAS ile tayin edildi. Cu(II) miktarının Fe(III) ve Pb(II) geri kazanma değeri üzerindeki etkisi Şekil 4.6'da, Ni(II) miktarının Cu(II) geri kazanma değeri üzerindeki etkisi Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekil'de görüldüğü gibi, 1-3 mL Cu(II) kullanıldığında Fe(III) ve 2 mL Cu(II) kullanıldığında Pb(II) kantitatif olarak kazanıldığından, optimum Cu(II) miktarı 2.0 mg olarak seçildi. 1 ve 2 mL Ni(II) miktarında Cu(II) % 90 geri kazanılırken, 3 ve 4 mL Ni(II) miktarında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu nedenle daha sonraki denemeler için optimum Ni(II) miktarı olarak 3 mL alınmıştır. Cu(II) ve Ni(II) taşıyıcı elementleri ilave edilmeden yapılan çalışmalarda Fe(III) için % 42, Pb(II) için % 52,

Cu(II) için % 30 geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlardan taşıyıcı elementin kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine Cu(II) Miktarının Etkisi (Reaktif : 0.75 mL %1 (w/v)'lik SA, pH 9, n=3).



Şekil 4.7. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Üzerine Ni(II) Miktarının Etkisi (Reaktif : 0.75 mL %1 (w/v)'lik SA, pH 9, n=3).

4.4.5. Çökeleğin Oluşum Süresinin Etkisi

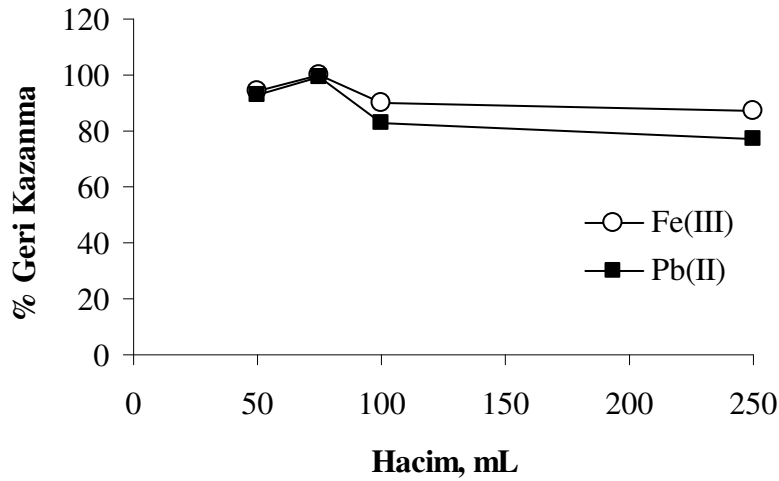
Salisilaldoksim çöktürücü reaktifi, Cu(II) ve Ni(II) taşıyıcı elementleri kullanılarak geliştirilen birlikte çöktürme yöntemleri için optimize edilen pH (9), taşıyıcı elementlerin miktarı(Cu(II): 2 mg, Ni(II): 3 mg) ve salisilaldoksim miktarı (% 1 (w/v)'likten 0.75 mL) belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekleme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Çökeleğin bekleme süresinde çökeleğin oluşumu ve çökelek üzerinde eser elementlerin adsorbsiyonu tamamlanmaktadır. Bu sebeple incelenen analitlerin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi 5-40 dakika arasında incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, Cu(II)'nin taşıyıcı element olarak kullanıldığı yöntemde Fe(III) ve Pb(II) 10 dak. bekleme süresi için kantitatif iken Ni(II)'nin taşıyıcı element olarak kullanıldığı yöntemde ise Cu(II) için geri kazanma değerleri 5-20 dak. için % 92-104 arasındadır. 10 dak. sonrası bekleme sürelerinde özellikle Fe(III) için kayıplar görülmektedir. Bu nedenle her iki yöntem için de bekleme süresi olarak 10 dak. seçilmiştir.

Tablo 4.2. Geri Kazanma Verimlerinin Çökelek Oluşum Süresi ile Değişimi.

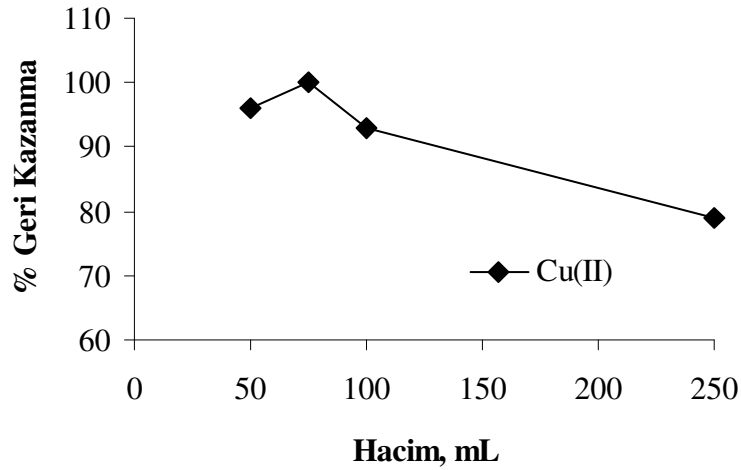
Bekleme süresi (dak)	Fe(III)	Pb(II)	Cu(II)
5	67	91	95
10	104	94	104
20	63	89	92
30	68	89	89
40	61	84	89

4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla Cu(II) ve Ni(II) taşıyıcı elementleri ile SA çöktürücü reaktifi kullanarak optimum şartlarda hazırlanan 50-250 mL hacim aralığındaki model çözeltiler için birlikte çöktürme işlemleri gerçekleştirildi. Hacim taramasında süzme işlemi membran filtreler ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da görülmektedir. Fe(III) ve Cu(II) için geri kazanma değerleri 100 mL’den sonra, Pb(II) için 75 mL’lik hacim sonrasında düşme göstermektedir. 100 mL’lik ve 75 mL’lik örnek hacimlerine 5 mL’lik son hacim dikkate alındığında, Fe(III) ve Cu(II) için deriştirme faktörü 20 kat, Pb(II) için 15 kat olarak elde edilmektedir.



Şekil 4.8. Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanma Değeri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi (pH 9, Taşıyıcı Element: 2 mg Cu, Reaktif : 0.75 mL %1 (w/v)'lik SA, n=3).



Şekil 4.9. Cu(II) İyonunun Geri Kazanma Değeri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi (pH 9, Taşıyıcı Element: 3 mg Ni, Reaktif : 0.75 mL %1 (w/v)'lik SA, n=3).

4.4.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Optimize edilen her iki yöntem için çalışılan elementlerin geri kazanma değerleri üzerine bazı matriks iyonlarının etkisi incelendi. Bu amaçla 10 µg Fe(III), 40 µg Pb(II), % 1(w/v)'lik SA'den 0.75 mL, 2 mL Cu(II) içeren, pH 9'a ayarlı model çözelti ortamına değişen derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları ilave edildi. Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulandı. Taşıyıcı elementin Ni(II) olduğu diğer yöntem için de optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler ile matriks bileşenlerinin etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.3. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon (tuzu)	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)	Fe(III)	Pb(II)
Na ⁺ (NaCl)	100	93 \pm 7	92 \pm 2
	500	102 \pm 7	92 \pm 2
	1000	104 \pm 1	91 \pm 5
	2500	104 \pm 1	94 \pm 6
	5000	100 \pm 1	87 \pm 3
	10000	83 \pm 2	85 \pm 5
K ⁺ (KNO ₃)	1000	97 \pm 1	91 \pm 5
	2500	101 \pm 1	91 \pm 2
Ca ²⁺	1000	90 \pm 5	92 \pm 2
(CaNO ₃) ₂ .4H ₂ O	2500	81 \pm 1	78 \pm 1
Mg ²⁺	500	98 \pm 1	93 \pm 2
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	89 \pm 1	82 \pm 2

^a $\bar{x} \pm s$, n=3

Tablo 4.4. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon (tuzu)	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)	Cu(II)
Na ⁺	500	104 \pm 3
(NaCl)	1000	87 \pm 3
K ⁺	1000	90 \pm 3
(KNO ₃)	2500	97 \pm 2
Ca ²⁺	1000	95 \pm 7
(CaNO ₃) ₂ .4H ₂ O	2500	100 \pm 3
Mg ²⁺	500	98 \pm 3
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	100 \pm 2

^a $\bar{x} \pm s$, n=3

4.4.8. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi

Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemlerinin tekrarlanabilirliği ve gözlenebilme sınırı (GS) belirlendi. Tekrarlanabilirlik için her iki yöntemle 10 paralel çalışma yapıldı. Sonuçlar % BSS olarak hesaplandı. Gözlenebilme sınırını belirlemek için 20 paralel kör örneğe geliştirilen her iki yöntem uygulandı. GS için, kör değerlerin standart sapmasının üç katı doğrunun eğimine bölündü ve 15-20 katlık zenginleştirme faktörü kullanıldı. Tablodan görüldüğü gibi, yöntemlerin tekrarlanabilirliği \leq % 3.2 ve GS değerleri \leq 3.56 $\mu\text{g/L}$ idi. Çalışmalar sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5.Geliştirilen Yöntemlerin İstatistiksel Değerlendirmesi

Element	% R \pm s	% BSS	GS, $\mu\text{g/L}$
Fe(III)	96.7 \pm 3.1	3.2	1.58
Pb(II)	93.1 \pm 2.6	2.8	3.56
Cu(II)	98.3 \pm 2.5	2.5	1.32

4.5. Yöntemin Doğruluğu ve Örneklerle Uygulanması

Bu çalışmada geliştirilen her iki birlikte çöktürme yöntemi, çeşme suyu, deniz suyu ve baraj suyu örneklerine uygulandı. Çeşme suyu Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndan, baraj suyu Kayseri'nin Kuşçu Köyünde bulunan Yemliha Barajı'ndan, deniz suyu Ege Denizi Edincik Körfezi'nden alındı. Çeşme suyu alındığı gibi kullanıldı. Baraj suyu ve deniz suyu örnekleri $\text{pH} \approx 2$ olacak şekilde derişik HNO_3 ile asitlendirildi.

4.5.1. Çeşme Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Çeşme suyu analizi ve geri kazanma çalışması için 50 mL'lik örnek alındı. Taşıyıcı element olan Cu(II) için 2 mL ve Ni(II) için 3 mL kullanıldı. %1 (w/v)'lik SA'den 0.75 mL reaktif eklendi. 5 mL'lik son hacimde Fe(III) 1 ve 2 $\mu\text{g/mL}$, Pb(II) 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ ve Cu(II) 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ olacak şekilde eklendi. Çözeltilerin pH 'sı 9'a ayarlandı. Çökelek oluşumu ve analitlerin çökelek yüzeyinde toplanması için 10 dk beklendi. Santrifüj ve dekantasyon sonrası, çökelek üzerine 5 mL 3 M nitrik asit ilave edildi. Kuruluğa yakın buharlaştırıldı. 1 M HNO_3 ile 5 mL'lik son hacme alındı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6. Çeşme Suyundan Analitlerin Geri Kazanma Değerleri

Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL	% R
Fe(III)	- ^a	-	-
	1.0	0.94 ± 0.03 ^b	94
	2.0	1.86 ± 0.05	93
Pb(II)	-	-	-
	2.0	1.85 ± 0.09	93
	4.0	3.61 ± 0.05	90
Cu(II)	-	-	-
	2.0	2.03 ± 0.04	102
	4.0	4.27 ± 0.05	107

^a Tayin edilemedi ^b $\bar{x} \pm s$, n=3

4.5.2. Deniz Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Deniz suyu analizi ve geri kazanma çalışması için 50 mL'lik örnek alındı. Taşıyıcı element olan Cu(II) için 2 mL ve Ni(II) için 3 mL kullanıldı. %1 (w/v)'lik SA'den 0.75 mL reaktif eklendi. 5 mL'lik son hacimde Fe(III) 1 ve 2 µg/mL, Pb(II) 2 ve 4 µg/mL ve Cu(II) 2 ve 4 µg/mL olacak şekilde eklendi. Çözeltilerin pH'sı 9'a ayarlandı. Çökelek oluşumu ve analitlerin çökelek yüzeyinde toplanması için 10 dk beklendi. Santrifüj ve dekantasyon sonrası, çökelek üzerine 5 mL 3 M nitrik asit ilave edildi. Kuruluğa yakın buharlaştırıldı. 1 M HNO₃ ile 5 mL'lik son hacme alındı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7. Ege Denizi Edincik Körfez Suyunda Analitlerin Geri Kazanma Değerleri

Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL	% R
Fe(III)	- ^a	-	-
	1.0	1.05 ± 0.03 ^b	105
	2.0	2.20 ± 0.04	110
Pb(II)	-	-	-
	2.0	1.79 ± 0.05	90
	4.0	3.63 ± 0.09	91
Cu(II)	-	-	-
	2.0	1.95 ± 0.05	97
	4.0	3.79 ± 0.03	95

^a Tayin edilemedi ^b $\bar{x} \pm s$, n=3

4.5.3. Baraj Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Baraj suyu geri kazanma çalışması için 50 mL'lik örnek alındı. İlgili taşıyıcı element, çöktürücü reaktif ve bilinen miktarda analit iyonlarından eklendi. Çözeltinin pH'sı 9'a ayarlandı. Fe(III) ve Pb(II) için Cu(II); Cu(II) için Ni(II) taşıyıcı elementi kullanılarak geliştirilen zenginleştirme yöntemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de görülmektedir.

Tablo 4.8. Kayseri Yemliha Baraj Suyunda Analitlerin Geri Kazanma Değerleri

Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL	% R
Fe(III)	- ^a	-	-
	2.0	2.08 ± 0.08 ^b	104
	4.0	3.96 ± 0.09	99
Cu(II)	-	-	-
	2.0	1.91 ± 0.08	96
	6.0	5.56 ± 0.04	93
Pb(II)	-	-	-
	2.0	1.81 ± 0.07	91
	4.0	3.63 ± 0.08	91

^a Tayin edilemedi ^b $\bar{x} \pm s$, n=3

4.5.4. Standart Referans Madde (TMDA 54.4 Lake water) Analizi

Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemlerinin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem standart referans maddeye (TMDA 54.4) uygulanmıştır. Bu amaçla standart referans maddeden 20 mL'lik kısımlar alınarak üzerine Cu(II) taşıyıcı elementi için 2 mL ve Ni(II) taşıyıcı elementi için 3 mL ilave edildi. Her iki yöntem için de %1 (w/v)'lik 0.75 mL SA reaktifi kullanıldı. Çözeltilerin pH'sı 9'a ayarlandı ve geliştirilen birlikte çöktürme yöntemleri uygulandı. İlgili elementlerin tayini FAAS ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da gösterilmiştir. Geri kazanma değerleri \geq % 94 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.9. Sertifikalı Göl Suyu Örneğinin Analizi (Örnek hacmi 20 mL, son hacim 5 mL)

Element	Sertifikalı değer (µg/L)	Bulunan değer (µg/L)	% R
Fe(III)	382 ± 5 ^a	384 ± 22 ^b	100
Pb(II)	514 ± 5	485 ± 15	94
Cu(II)	443 ± 4	415 ± 9	94

^a %95 güvenle, ^b $\bar{x} \pm s$, n=3

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan elementlerin (Fe, Ni, Co Mn, Cr Cd, Pb ve Cu) tayini için birlikte çöktürme yöntemini esas alan bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için taşıyıcı element olarak Cu(II) ve Ni(II), çöktürücü reaktif olarak salisilaldoksim kullanıldı. Çökelek oluşumundan sonra, oluşan çökelek üzerinde toplanan analitler, çözelti ortamından alındı. Çökelek 3 M nitrik asit ile çözüldükten sonra çözeltideki metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi.

Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının salisilaldoksim ile birlikte çöktürülmesine pH etkisi incelendi. Çözeltilerin pH'ları ilgili tampon ilavesi ile ayarlandı. Bu çözeltilere ilave edilen % 1(w/v)'lik salisilaldoksim miktarı 0.75 mL, Cu(II) miktarı 2 mL, Ni(II) miktarı ise 3 mL'dir. Çökelek oluşumu bekleme süresi 10 dakikadır. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Cu, pH 6-9 aralığında, Pb pH 9-10 aralığında ve Fe ise pH 7-10 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlara göre incelenen elementler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH olarak pH 9 belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH 9 tamponu ile ortam tamponlanarak çalışmalar sürdürülmüştür.

Birlikte çöktürme işleminde kompleksleştirici reaktif olan salisilaldoksimin çalışılan eser elementlerin geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. 0-3 mL aralığında değişen miktarlarda salisilaldoksim (%1, w/v) eklenerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.4 ve 4.5'de gösterilmiştir. Salisilaldoksim ilavesi yapılmadan

gerçekleştirilen çalışmalarda metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. Bu durum çalışmada salisilaldoksim kullanımının gerekliliğini göstermiştir. Bakır(II) iyonu 0.5-2 mL aralığında, kurşun(II) iyonu 0.5-1 mL aralığında, demir(III) iyonu ise 0.5-1.5 mL aralığındaki salisilaldoksim miktarlarında kantitatif olarak geri kazanılmışlardır. Bu durum salisilaldoksim miktarının 0.75 mL (%1,w/v) olarak alınmasının uygun olacağını göstermiştir.

İncelenen eser elementlerin geri kazanma değerlerine taşıyıcı element miktarının etkisi incelendi. Elde edilen geri kazanma değerleri Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir. Bunun için, tampon çözelti ilavesiyle pH'sı 9'a ayarlanan model çözeltilere 0.75 mL salisilaldoksim ilave edildikten sonra 1000 µg/mL Cu(II) miktarı 0-5 mL arasında değiştirilerek birlikte çöktürme işlemi uygulandı. Bakır ilavesi yapılmadan, çalışmada hiçbir analit iyonu kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, 2.0 mL 1000 µg/mL Cu(II) kullanıldığında incelenen analit iyonları kantitatif olarak kazanıldığından, 1000 µg/mL bakır (II) miktarı 2.0 mL olarak seçildi.

Tampon çözelti ilavesiyle pH'sı 9'a ayarlanan model çözeltilere 0.75 mL (%1 w/v) salisilaldoksim ilave edildikten sonra 1000 µg/mL Ni(II) miktarı 0-4 mL arasında değiştirilerek birlikte çöktürme işlemi uygulandı. Elde edilen geri kazanma değerleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Nikel ilavesi yapılmadan, çalışmada hiçbir analit iyonu kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, 3.0 mL 1000 µg/mL Ni(II) kullanıldığında incelenen analit iyonları kantitatif olarak kazanıldığından, 1000 µg/mL nikel (II) miktarı 3.0 mL olarak seçildi.

Çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bekleme süresinde çökeleğin oluşumu ve çökelek üzerinde eser elementlerin adsorbsiyonu tamamlanır. Bu sebeple incelenen analitlerin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi 5-40 dakika arasında incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi, analit iyonlarının salisilaldoksim, Ni(II) ve Cu(II) ile kantitatif birlikte çöktürmesinde 10 dakikadan sonra analit iyonlarının bazılarında kayıplar görülmektedir. Bu sonuçlara göre kantitatif geri kazanmalar için 10 dakikalık bekleme süresi yeterlidir.

Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanma üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (40-250 mL) model çözeltilerde

salisilaldoksim ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. Demir ve bakır 50-100 mL hacim aralığında kantitatif olarak geri kazanılırken, kurşun 50-75 mL aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Son çözelti hacmi 5 mL'ye tamamlanmıştır. Bu sonuçlar ışığında zenginleştirme faktörleri elementler için şöyledir: Fe ve Cu için 20, Pb için 15 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlarda geri kazanma verimi üzerine matriks iyonlarının etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını içeren model çözeltilerin pH'sı 9'a ayarlandı. Tablo 4.3 ve 4.4'de verilen bazı metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için 20 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10 mL'ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hesaplanan gözlenebilme sınırı ($3s/b$), Cu için 1,32 $\mu\text{g/L}$, Fe için 1,58 $\mu\text{g/L}$, Pb için 3,56 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu çeşme suyu, deniz suyu ve baraj suyu örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar tablo 4.6, 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir.

Çeşme suyunda eklenen 1 ve 2 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Fe(III) için %94 ve 93 geri kazanma; 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Pb(II) için %93 ve 90 geri kazanma; 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Cu(II) için %102 ve 107 geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Deniz suyunda eklenen 1 ve 2 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Fe(III) için %105 ve 110 geri kazanma; 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Pb(II) için %90 ve 91 geri kazanma; 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Cu(II) için %97 ve 95 geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Baraj suyunda eklenen 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Fe(III) için %104 ve 99 geri kazanma; 2 ve 6 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Cu(II) için %96 ve 93 geri kazanma; 2 ve 4 $\mu\text{g/mL}$ miktarında Pb(II) için %91 ve 91 geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla TMDA 54.4 standart referans maddesinde eser elementlerin tayini yapıldı. TMDA 54.4 standart referans maddede sertifikalı değer ile bulunan değer sırası ile Cu için 443-415 $\mu\text{g/L}$, Fe için 382-384 $\mu\text{g/L}$,

Pb için 514-485 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Elde edilen verilerden sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında uyum olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Kılıç, E., Köseoğlu, F. Analitik Kimya Temelleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
2. Tokaloğlu, Ş. "Amberlit XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üni., (1993)
3. Elçi L., "Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini", Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üni., Ankara, 1983
4. Livkebabcı, A. "Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası Bazı Eser Metal İyonlarının FAAS ile Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üni., Kayseri, 2007
5. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
6. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
7. Tokaloğlu, Ş., Oymak, T., Kartal, Ş., Coprecipitation of Lead and Cadmium using Copper(II) mercaptobenzothiazole Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Microchim. Acta, 133-139, 2007
8. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., Co-precipitative Pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, Talanta, 47, 1237-1243, 1998.
9. Vircavs, M., Rone, V., Vircava, D., Coprecipitation Study of As(III), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution using 5-bromo and 2-methylthioquinoline-8-thiol, Fresenius J. Anal. Chem., 350, 650-651, 1994.
10. Atsumi, K., Minami, T., Ueda, J., Determination of Cadmium in Spring Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Ytterbium Hydroxide, Anal. Sci., 21, 647-649, 2005.

11. Xueqing Mao, Hengwu Chen, Jinsong Liu, Determination of Trace Amount of silver by Atomic-Absorption-Spectrometry-Coupled Flow Injection on-line Coprecipitation Preconcentration using DDTC-copper Coprecipitate Carrier, *Microchem. Journal*, 59, 383-391, 1997.
12. Elçi, L., Şahin, U., Öztaş, S., Determination of Trace Amounts of Some Metals in Samples with High Salt Content by Atomic Absorption Spectrometry after Cobalt-Diethyldithiocarbamate Coprecipitation, *Talanta*, 44, 1017-1023, 1997.
13. Kashiwagi, Y., Kokufuta, E., Kawashima, T., Selective Determination of Selenium (IV) and Selenium (VI) in Waste Water by Graphite Furnace AAS after Reductive Coprecipitation on Tellurium Collector by Ascorbic Acid, Tin (II) Chloride and Hydrazinium Sulfate, *Anal. Sci.*, 13, 623-628, 1997.
14. Kagaya, S., Kosumi, S., Ueda, J., Preconcentration of Trace Metal Ions by Coprecipitation with Gallium Phosphate for Flameless Atomic Absorption Spectrometry, *Chemistry Letters*, 2157-2160, 1992.
15. Pei, S., Fang, Z., Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver in Geological Materials Using a Flow-Injection System With on-line Preconcentration by Coprecipitation with Diethyldithiocarbamate, *Anal. Chim. Acta*, 294, 185-193, 1994
16. Elçi, L., Divrikli, Ü., Determination of Some Trace Metals in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Cerium(IV) hydroxide *Anal. Sci.* 920-1192, 2000.
17. Saraçoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L., Enrichment and Separation of Trace of Cadmium, Chromium, Lead and Manganese Ions in Urine by using Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method, *Trace Elem. Electroly.*, 18, 129-133, 2001.
18. Şahin U., Tokaloğlu, Ş., Kartal, Ş., Ülgen, A., Determination of Trace Metals in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Co-precipitation with $\text{In}(\text{OH})_3$, *Chem. Anal.*, 50, 529- 537, 2005.
19. Ashino, T., Takada, K., Hirokawa, K., Determination of Trace Amounts of Selenium and Tellurium in High-purity Iron by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Reductive Coprecipitation with Palladium Using Ascorbic Acid, *Anal. Chim. Acta*, 297, 443-451, 1994.

20. Nakajima, J., Hirano, Y., Oguma, K., Determination of Lead in Seawater in by Flow-Injection On-line Preconcentration-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Iron(III) Hydroxide, 263-8522, 2003.
21. Kenaway, I.M.M., Preconcentration, Separation and Multi-Elements Determination in Sea Water Using a Cellulose-Zinc Hydroxide System with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Sci.*, 8, 45-50, 1992.
22. Hiraide, M., Hommi, H., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Copper (II)-Humic Complexes with Indium Hydroxide, *Anal. Sci.*, 7, 169-171, 1991.
23. Minami, T., Ueda, J., Determination of Cobalt and Nickel by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Scandium Hydroxide, 920-1192, 2002.
24. Akagi, T., Horaguci, H., Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 ml of Seawater Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique, *Anal. Chem.*, 62, 81-85, 1990.
25. Atsuya, I., Itoh, K., Ariu, I., Preconcentration by Coprecipitation of Lead and Selenium with Ni/ Pyrolidine -dithiocarbamate Complex and their Simultaneous Determination by Internal Standard Atomic Absorption Spectrometry with the Solid Sampling Technique, *Pure Appl. Chem.*, 63, 1221-1226, 1991.
26. Jianbo, S., Determination of Trace Amounts of Germanium by Flow Injection Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with On-line Coprecipitation, *Talanta*, 56, 711-716, 2002.
27. Fang, Z., Sperling, M., Welz, B., Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead in Biological Samples Using a Flow Injection System with On-Line Preconcentration by Coprecipitation without Filtration, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6, 301-306, 1991.
28. Fang, Z., Dong, L., Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 7, 439-445, 1992.
29. Niskavaara, H., Kontas, E., Reductive Coprecipitation as a Separation Method for the Determination of Gold, Palladium, Platinum, Rhodium, Silver, Selenium and

- Tellurium in Geological Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chim. Acta, 231, 273-282, 1990.
30. Skoog, Holler, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Enstrümental Analiz ilkeleri, 115-272, 673-695, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1997.
 31. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
 32. Gündüz, T., İnrümental Analiz, s.317-332, Bilge Yayıncılık , Ankara, 1990.
 33. Kuç, Ş., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No 12, 1994.
 34. Divrikli, Ü., Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
 35. Kartal, Ş., Elçi, L., Ülgen, A., Enstrümental Analiz Ders Notları, Kayseri, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selen YILDIZ

Baba Adı : Mustafa

Anne Adı : Sıdıka

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Tarihi : 03.04.1980

1980 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini TED Kayseri Koleji, lise öğrenimini Melikgazi Süper Lisesi’nde tamamladı.1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Tezli Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.

İletişim Bilgileri

Sivas Cad. Orkide Apt. Kat:6 A Blok

Kocasinan/Kayseri

Tel: 0542 317 15 98

e-mail: seleniummy@hotmail.com