

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

**DOĞAL SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI METAL  
İYONLARININ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Gökhan ÖNAL**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2005  
KAYSERİ**

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

**DOĞAL SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI METAL  
İYONLARININ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Gökhan ÖNAL**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından  
FBT-04-47 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2005  
KAYSERİ**

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında **Gökhan Önal** tarafından hazırlanan “Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

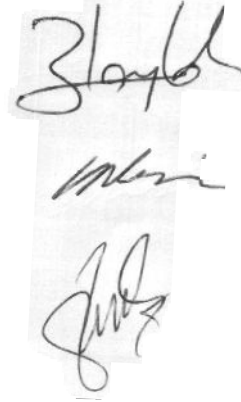
7/9/2005

**JÜRİ:**

Başkan : Prof. Dr. Mustafa Soylak

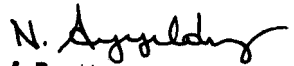
Üye : Doç Dr. İbrahim Narin

Üye : Y. Doç. Dr. Uğur Şahin

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 09/09/2005 tarih ve 2005/32-05... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09/09/2005

  
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ  
Enstitü Müdürü  
Mühür ve İmza



## TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmalarım sırasında her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen değerli danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a sonsuz saygı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

“Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi (EÜBAP - FBT-04-47)” başlık ve numaralı tez projesi ile tezimizi maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

“Kayseri Palas Tuzla Gölü ve Kuş Alanından Toplanan Sediment, Tuz ve Su Örneklerinin Ağır Metal İçeriklerinin Tayinleri, TÜBİTAK TBAG-AY/408 (105T010)” isimli proje kapsamında çalışmalarımız boyunca kullandığımız santrifüj cihazının tamirinin yaptırılmasını sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. İbrahim Narin, Araş. Gör. Hakan Çolak, Araş. Gör. Zeki Aydın, Araş. Gör. Orhan Hazer, Yüksek Lisans öğrencileri Nilgün Erdoğan, Döndü Serpil Kaçar ve Betül Kaya'ya teşekkür ederim.

Sürekli ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

**DOĞAL SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ  
BAZI METAL İYONLARININ  
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Gökhan ÖNAL**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2005  
Tez Danışmanı: Prof.Dr. Mustafa SOYLAK**

**ÖZET**

Atomik absorpsiyon spektrometri gibi enstrümantal tekniklerinin gözlenebilme sınırı değerlerinden düşük derişim düzeyleri ve gerçek örneklerin matriks bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle, çevre örneklerindeki eser düzeydeki ağır metal iyonları için ayırma ve zenginleştirme teknikleri bir gereksinimdir. Katı faz özütlemesi, iyon değiştirme, elektrobiriktirme, sıvı-sıvı özütlemesi ağır metal iyonları için sıkça kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleridir. Birlikte çöktürmede eser düzeydeki metaller için etkin tekniklerden birisidir.

Bu çalışmada, demir(III), krom(III), mangan(II) ve kurşun(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri öncesi europyum (III) hidroksit ( $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ) ile birlikte çöktürülmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi sunulmuştur. Analitler için kantitatif geri kazanma değerleri için, reaktif miktarları, örnek hacmi, çökelek oluşum süresi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır. Analitler için gözlenebilme sınırı değerleri 1.7 (Mn)-17.1  $\mu\text{g/L}$  (Pb) aralığındadır. Ortalama geri kazanma değerleri genelde %95-103 aralığındadır. Geliştirilen yöntem iki tane referans standart maddenin (Bovine Liver 1577-b ve BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin)), doğal su örneklerinin, idrar ve bazı gıda örneklerine uygulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Europyum(III) hidroksit, Birlikte çöktürme, Ayırma, Zenginleştirme, Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi.

**PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS  
IN NATURAL WATER  
AND FOOD SAMPLES BY COPRECIPITATION**

**Gökhan ÖNAL**

**Erciyes University, Institute of Science  
M. S. Thesis, September 2005  
Supervisor of Thesis: Professor Mustafa SOYLAK**

**ABSTRACT**

Separation-Preconcentration techniques are a necessity for trace heavy metal ions in environmental samples because of the lower level of these ions than the detection limits of the instrumental technique like atomic absorption spectrometry and interferic effects of the matrix components of the real samples. Solid phase extraction, ion-exchange, electrodeposition, liquid-liquid extraction are widely used separation-enrichment techniques for heavy metals. Coprecipitation is also one of the efficient technique for metals at trace levels

In this work, a separation-preconcentration procedure based on the europium(III) hydroxide ( $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ) coprecipitation of iron(III), chromium(III), manganese(II) and lead(II) ions is presented prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. The analytical parameters including reagent amounts, sample volume, standing time etc. were optimised for quantitative recoveries for analytes. The influences of the matrix ions were also examined. The detection limit for analytes were in the range of 1.7 (Mn)-17.1  $\mu\text{g/L}$  (Pb). The average recoveries were generally in the range of 95-103 %. The presented procedure was applied to two reference standard materials (Bovine Liver 1577-b and BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin)), natural water samples, urine and some food samples.

**Keywords:** Europium(III) hydroxide, Coprecipitation, Separation, Preconcentration, Flame atomic absorption spectroscopy.

## İÇİNDEKİLER

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Kabul ve Onay Sayfası..... | i    |
| TEŞEKKÜR.....              | ii   |
| ÖZET.....                  | iii  |
| ABSTRACT.....              | iv   |
| İÇİNDEKİLER.....           | v    |
| TABLolar LİSTESİ.....      | viii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....      | ix   |

### BÖLÜM 1

#### GİRİŞ

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı..... | 1 |
|-------------------------------------|---|

### BÖLÜM 2

#### ESER ANALİZ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği.....         | 5  |
| 2.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....                        | 6  |
| 2.2.1. Özütleme.....                                       | 6  |
| 2.2.2. İyon Değişirme.....                                 | 7  |
| 2.2.3. Elektrolitik Biriktirme.....                        | 7  |
| 2.2.4. Uçurma.....   | 7  |
| 2.2.5. Katı faz Özütlemesi.....                            | 7  |
| 2.2.6. Birlikte Çöktürme.....                              | 8  |
| 2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....             | 8  |
| 2.3.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması.....               | 9  |
| 2.3.2. Toplatıcı Çökelekler ve Özellikleri.....            | 10 |
| 2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Çalışmalar..... | 12 |

### BÖLÜM 3

#### ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi..... | 17 |
| 3.1.1. Işık Kaynağı.....                    | 18 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1.2. Atomlaştırıcılar.....   | 19 |
| 3.1.2.1. Aevli Atomlaştırıcılar.....   | 19 |
| 3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar .....  | 20 |
| 3.1.3. Monokromatör.....   | 21 |
| 3.1.4. Alıcı.....  | 21 |
| 3.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini..... | 21 |
| 3.2.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi .....                                       | 21 |
| 3.2.2. Standart Ekleme Yöntemi .....   | 22 |
| 3.3. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler .....             | 22 |
| 3.3.1. Matriks Girişimi .....  | 22 |
| 3.3.2. Kimyasal Girişim .....  | 23 |
| 3.3.3. İyonlaşma Girişimi.....   | 24 |
| 3.3.4. Spektral Girişim .....  | 24 |
| 3.3.5. Zemin Girişimleri.....  | 25 |

## **BÖLÜM 4**

### **DENEYSEL BÖLÜM**

|   |    |
|---|----|
| 4.1. Kullanılan Aletler.....  | 28 |
| 4.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler .....   | 29 |
| 4.3. Eser Elementlerin Europyum Hidroksit ile Birlikte Çöktürülmesi.....                                | 29 |
| 4.4. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu.....                                 | 30 |
| 4.4.1. Aevli AAS ile Elementlerin Doğrudan Tayinine Europyum<br>Derişimin Etkisi .....                  | 31 |
| 4.4.2. Amonyak İlavesinin Etkisi .....  | 32 |
| 4.4.3. $Eu_2O_3$ Miktarının Etkisi .....  | 33 |
| 4.4.4. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi .....  | 34 |
| 4.4.5. Santrifüjleme Hızının Etkisi.....  | 34 |
| 4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi.....   | 35 |
| 4.4.7 Matriks İyonlarının Etkisi .....  | 37 |
| 4.4.8. Gözlenebilme Sınırı .....  | 37 |
| 4.4.9. Doğal Su Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması .....  | 39 |
| 4.4.10. Analitik Safılıktaki Sodyum Klorür ve Magnezyum Klorürden<br>Analitlerin Geri Kazanılması ..... | 40 |
| 4.4.11. İdrardan Analitlerin Geri Kazanılması.....  | 41 |



|  |    |
|--|----|
| 4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulamaları.....           | 42 |
| 4.5.1. Referans Standart Madde Analizleri .....        | 42 |
| 4.5.2. Bazı Gıda Örneklerinde Analit Derişimleri ..... | 45 |

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇLAR**

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 5.1. Sonuçlar ve Tartışma..... | 46 |
|--------------------------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| KAYNAKLAR ..... | 51 |
|-----------------|----|

|                |    |
|----------------|----|
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 56 |
|----------------|----|

**TABLULAR LİSTESİ**

|   |    |
|---|----|
| Tablo 2.1 İnorganik Toplayıcı Çökelekler .....  | 11 |
| Tablo 2.2 Organik Toplayıcı Çökelekler.....   | 11 |
| Tablo 3.1 Alev Sıcaklıkları .....   | 19 |
| Tablo 4.1 Alevli AAS için Aletsel Değişkenler.....  | 29 |
| Tablo 4.2 Bazı Elementlerin Hidroksit ile Oluşturdukları Çökeleklerin<br>Çözünürlük Çarpımları..... | 31 |
| Tablo 4.3 Analitlerin Doğrudan Alevli AAS ile Tayinine Ce(IV) Miktarının<br>Etkisi.....             | 31 |
| Tablo 4.4 Analitlerin Geri Kazanma Verimlerinin Çökelek Oluşum Süresi<br>ile Değişimi .....         | 34 |
| Tablo 4.5. Santrifüjleme Hızının Geri Kazanmalar Üzerine Etkisi .....                               | 35 |
| Tablo 4.6 Matriks İyonlarının Analitlerin Geri Kazanmaları Üzerine Etkisi .....                     | 38 |
| Tablo 4.7 Analit İyonları İçin Hesaplanan Gözlenebilme Sınırı Değerleri .....                       | 38 |
| Tablo 4.8 İçme Suyundan Analitlerin Geri Kazanılma Değerleri .....                                  | 39 |
| Tablo 4.9 Şişe Suyundan Geri Kazanılma Değerleri .....  | 49 |
| Tablo 4.10 Sorgun Kaplıca Suyundan Analitlerin Geri Kazanma Değerleri .....                         | 41 |
| Tablo 4.11 Analitik Saflıktaki Sodyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri .....                        | 42 |
| Tablo 4.12 Analitik Saflıktaki Magnezyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri .....                     | 43 |
| Tablo 4.13 İdrar Örneğinden Geri Kazanılma Değerleri .....  | 44 |
| Tablo 4.14 Standart Referans Madde Analiz (Bovine Liver 1577-b) Sonuçları ..                        | 44 |
| Tablo 4.15 Standart Referans Madde Analiz (River Sediment GBW 07310)<br>Sonuçları .....             | 45 |
| Tablo 4.16. Bazı Gıda Örneklerinin Eser Metal İçerikleri.....                                       | 45 |

**ŞEKİLLER LİSTESİ**

|   |    |
|---|----|
| Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması .....  | 17 |
| Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası .....   | 18 |
| Şekil 4.1. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Derişik Amonyagın Etkisi...32                  |    |
| Şekil 4.2. İncelenen Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine $Eu_2O_3$<br>Miktarının Etkisi ..... | 33 |
| Şekil 4.3. Süzme Düzenegi .....   | 36 |
| Şekil 4.4. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi .....                    | 37 |

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

#### 1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Eser ağır metal analizleri kimyada olduğu kadar biyoloji, tıp, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir. Endüstriyel ve teknolojik alanlardaki hızlı gelişme eser element analizlerinin önemini artırmıştır. Eser terimi, bir sistemdeki çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Çok genel olarak %  $10^{-2}$  –  $10^{-6}$  aralığına eser, % $10^{-6}$ 'dan daha küçük analitik derişimlerine ultra eser denilmektedir.

Buldukları ortamda ana bileşen yanında çok küçük derişimde olan eser elementler, aletli analiz yöntemi kullanılarak tayin edilirler. Eser elementlerin buldukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matriks, birçok bileşenden oluşabilir. Bunlar metaller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik veya serum gibi biyolojik materyaller olabilir. Ortam, eser tayinine etki etmiyor ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlık, gözlenebilme sınırına ulaşamaz ve iyi bir doğrulukla tayin gerçekleştirilemez. Uygun bir ortam olsa bile çok düşük derişimli analit tayinlerindeki sinyaller, aletin gürültü sinyalleri içinde kaybolabilir. Aynı derişimli analitler farklı ortamlarda farklı sinyaller verir. Tayin için hazırlanan kalibrasyon standartları mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır.

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

Eser elementlerin önderiştirilmesi amacıyla özütleme, elektrolitik derişirme, iyon değiştirme, uçurma, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çöktürme teknikleri, eser elementin ayrılması için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Eser elementin derişiminin çok düşük olması doğrudan çöktürülerek ayırmaya olanak vermez. Bu nedenle eser elementlerin zenginleştirilmesinde çöktürme esasına dayanan, fakat daha farklı bir yola başvurulmuştur. Bu yöntemle bir çökelek oluşumu sırasında, çözültide bulunan yabancı iyonların ana çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları esas alınır ve bu esasa dayalı olarak geliştirilmiş olan zenginleştirme yöntemine “birlikte çöktürme yöntemi” denir.

Birlikte çöktürmede, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak istenilen eser elementler çözültiden bu çökelek üzerine toplanılır. Çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumlarında her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözültiden ayrılabilir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması; karışık kristal oluşumu, hapsedme ve adsorpsiyon olayları ile açıklanır. Birlikte çöktürme yönteminde kullanılan inorganik toplayıcılar çoğunlukla hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler ve bazı şelat kompleksleridir.

Bu çalışmada bazı eser elementlerin europyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesi incelendi. Toplayıcı çökelek üzerinde biriken analit iyonları santrifüjlenerek çöktürüldü ve oluşan çökelek dekantasyon ile çözültiden ayrıldı. Sonra çökelek 1 M HNO<sub>3</sub> ile çözülmesi sonucu geri kazanıldı. Bu çözültideki analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Reaktif miktarları, çözülti hacmi, matriks etkileri gibi çeşitli analitik parametreler incelendi. Kantitatif tayin için %95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Yöntemin doğruluğu standart referans madde analizleri ile test edildi. Elde edilen bulgular çerçevesinde doğal su örnekleri, gıda

örneklerinde demir(III), kurşun(II), krom(III) ve mangan(II) iyonları zenginleştirilerek tayin edildi.

## BÖLÜM II

### ESER ANALİZ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME

Eser element terimi, genel olarak mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Son yıllarda analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. 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. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [1, 2].

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 alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser metal iyonu derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde cihazdan alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimdeki 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. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemlere göre eser metal iyonlarının tayininde şu problemlerle karşılaşılır [3-4]:

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük derişimde 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.

### **2.1. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği**

Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir [4-5]. Genel olarak eser element 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 aşağıdaki kolaylıklar sağlanmış olur.

Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. 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 matrisini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matris içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matris, uygun matris ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçicilik artar.

## **2.2. Zenginleştirme Yöntemleri**

Eser element analizi için en yaygın kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir [6].

### **2.2.1 Özütleme**

Bu yöntem, basitliği, hızlı ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan 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, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir.

Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğeri uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

### **2.2.2. İyon Değiştirme**

Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak  $10^3$ - $10^5$  büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır.

### **2.2.3. Elektrolitik Biriktirme**

Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi 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.

### **2.2.4. Uçurma**

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri ancak inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'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.

### **2.2.5 Katı Faz Özütleme**

Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi

çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. En önemlisi ve yaygın kullanılanların başında Amberlit türü reçineler gelmektedir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır.

### **2.2.6. Birlikte Çöktürme**

Bu yöntemde, sıvı fazda çözünen maddeleri, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsedme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Birlikte çöktürmede oluşan çökelek, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek olarak da adlandırılır. Bu çökelek oluşurken istenilen eser element çözeltiden çökelek üzerine adsorblanır. Toplayıcı çökelekler inorganik veya organik esaslı olabilir. Bazı elementler, her iki durumda da grup şeklinde veya spesifik olarak çözeltiden izole edilebilir.

### **2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme**

Geleneksel çöktürme teknikleriyle bir sulu çözeltide 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük bile olsa dahi, çözeltide koloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [7-8].

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 yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde

toplanmaları başlıca üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### **2.3.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması**

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

Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan 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<sub>4</sub> 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 veya hapsedilmesi 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. Aksi takdir de 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 nötraliteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin;  $PbSO_4$  eser iyonları  $CaSO_4$  kristal yüzeyinde adsorplanırlar.

### 2.3.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. İnorganik 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 basamağında grup biriktirilmesinin tercih edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) 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. Toplayıcı çökeleklerin her iki türüne de Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de örnekler verilmiştir [10, 11].

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 süzulebilmeli ve yıkanabilmelidir.
2. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.
3. 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.
4. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Tablo 2.1 İnorganik Toplayıcı Çökelekler

| Toplayıcı | Çöktürücü                                       | Birlikte Çöktürülen Elementler     | Örnek               |
|-----------|---|------------------------------------|---------------------|
| Cu        | H <sub>2</sub> S                                | Pb, Sb, Ru (IV)                    | Silikatlar, toprak, |
| Pb        | H <sub>2</sub> S                                | Cu, Au, Pb, Pt, Tl                 | Doğal sular         |
| Tl        | H <sub>2</sub> S                                | Çeşitli metaller                   | Metalik Al          |
| Mo        | H <sub>2</sub> S                                | Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sb, Sn, Tl | Metaller            |
| Al        | NH <sub>3</sub>                                 | Nadir toprak metalleri             | Kayaçlar            |
| Cu        | 8-Hidroksikinolin                               | Al, Fe, Mg, Mn                     | Tungsten            |
| La        | NH <sub>3</sub>                                 | Çeşitli metaller                   | Süt, Gümüş, Bakır   |
| As        | H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (As ind.)        | Te, Se                             | Metalik Kurşun      |
| Al        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                   | Cr, Fe, Mn, Ru, Zn                 | Doğal sular         |
| Fe, Mg    | OH <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Çeşitli metaller                   | Doğal sular         |

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 iyodür   | 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                             |
| Alizarin                  | Pu                             |
| 1-Nitroso-2-naftol        | Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu  |
| Kupferon                  | Ti, V, Zr                      |
| Tiyoüre                   | Pt, Pd, Rh                     |

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

1. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,
2. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,
3. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
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 çözeltinin 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.

#### 2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Çalışmalar

Birlikte çöktürme yöntemi tatlı sularda, deniz suyunda ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.  $\mu\text{g/L}$  veya daha düşük derişimlerdeki bir çok ağır metaller için % 90'dan daha büyük geri kazanma ile  $10^3$  zenginleştirme faktörüne kolaylıkla ulaşılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin  $\text{ng/g}$  veya  $\mu\text{g/g}$  düzeyindeki eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniğinin kullanılmasıyla daha da geliştirilen bu teknikte toplayıcı çökeleğin ve maskeleme reaktifinin uygun seçimiyle zenginleştirme faktörü  $10^3$ 'den daha büyük olur.

Doğal sulardaki eser molibdenin kobalt-ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden sonra mikro örnekleme tekniğini kullanarak ICP-AES ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, bozucu etki yapan

çeşitli tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir [12].

Lan ve arkadaşları, iki basamaklı bir birlikte çöktürme yöntemi uygulayarak krom türlemesi üzerinde çalışmışlardır [13]. Frigge ve Jackwerth eser düzeydeki birçok metal iyonunu bakır (I) tiosiyanat üzerinde birlikte çöktürmüşlerdir [14].

Fang ve Dong, kan örneklerindeki nikel ve kadmiyumu, demir hekzametilditiyokarbamat kompleksi ile kapalı bir reaktörde süzme işleminden geçirilmeden birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirmişler ve tayinde de elektrotermal AAS kullanmışlardır [15]. Matsuta ve Nagai, kurşundioksit ile birlikte çöktürme yöntemini kullanarak saf gümüşteki eser bizmutu, matriksten ayırarak zenginleştirmişlerdir [16].

Yüksek saflıktaki metalik nikel ve nikel oksitte bulunan yedi eser elementi (Al, As, Cr, Fe, Ti, V ve Zr) pH = 10.0'da La(OH)<sub>3</sub> ile birlikte çöktürmüş ve tayinlerini ICP-AES'de gerçekleştirmişlerdir [17]. Akagi ve Horaguchi, deniz suyundaki eser elementleri (Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Pb) galyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle mikro örnekleme tekniği kullanarak ICP-AES'de tayin etmişlerdir [18].

Hiraide ve arkadaşları, su örneğindeki nanogram seviyesindeki Cu, Cr ve Mn'ı pH - 9.5'de indiyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle doğrudan grafit fırınlı AAS'de tayin etmişlerdir. Daha sonra bu çalışmanın bir benzeri Hiraide ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan amaç suda bulunan nanogram seviyesindeki kadmiyumun indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesinde kullanılan indiyumun zemin absorpsiyonu yapması nedeniyle miktarının azaltılmasıdır. Çalışmada ölçümler grafit fırınlı AAS'de yapılmıştır [19].

Elçi ve arkadaşları eser düzeydeki bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi için bir birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Eser metal iyonları kobalt-dietilditiyokarbamat çökeleği ile çöktürmüşler, daha sonra çökelek çözüldükten sonra metal derişimleri alevli AAS ile tayin etmişlerdir [20].



Elçi ve Saraçoğlu [21], diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd, Co, Cu, Mn, Ni iyonlarını magnezyum hidroksitle birlikte çöktürmüş ve çökeleği nitrik asitte çözdükten sonra tayin basamağında atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır.

Saf kobalt metalinde As, Fe, Ti, V ve Zr eser elementlerini lantanyum hidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Bu elementler için gözlenebilir sınırları 0.06 ile 0.6 µg/g olarak bulmuşlardır [22]. Kujirai ve Yamada, yüksek saflıktaki Ni metali ve nikel oksitte Al, As, Cr, Fe, Ti, V ve Zr eser elementlerini lantanyum hidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir [23].

Esteban ve arkadaşları, nehir suyundaki eser elementlerin tayini için, alevli AAS'yi kullanmışlardır. Bu metot, sodyum hidroksit ile metal hidroksitlerinin zenginleştirilmesi ve nitrik asitte çözülmesine dayanmaktadır. Alevli AAS ile elde edilen gözlenebilir sınırları, Zn, Cu, Ni ve Pb için 0.1, 0.3, 0.5 ve 0.5 µg/L'dir [24].

Nakamura ve arkadaşları, Zr(OH)<sub>4</sub> ile birlikte çöktürmeyle GFAAS tekniğini kullanarak doğal sularda eser düzeydeki Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb'un tayinini yapmışlardır. Zirkonyum çözeltisi su örneğine ilave edilmiştir. Zr(OH)<sub>4</sub> içeren çökelek, 600 °C'ye ayarlanmış kül fırınında kül edilmiştir. Çökelekten alınan 1 mg'lık bir miktar grafit tüpe koyularak grafit fırınlı AAS'de tayin edilmiştir [25].

Akagi ve Haraguchi, deniz suyundaki eser elementleri, galyum hidroksit 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 [26].

Kujirai ve arkadaşları, birlikte çöktürme basamağından sonra, ICP-AES ile yüksek saflıktaki krom metalinde eser safsızlıkları tayin etmişlerdir. Cr(III), lantanyum hidroksit ile birlikte çöktürülmüştür. Daha sonra perklorik asit ile dikromata yükseltgenmiştir [27].

Atık suda Sn(II), Pb(II) ve Sb(III) eser elementlerini, galyum fosfat toplayıcı çökeleğini kullanarak birlikte çöktürüp grafit fırınlı AAS ile Kagaya ve arkadaşları tayin etmişlerdir. Kurşun için bağıl standard sapma % 0.54, gözlenebilir sınırları 0.2 ng /mL bulunmuştur [28].

İndiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra diferansiyel puls polagrafisi (DPP) ile sulara kurşun tayini Kagaya ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çeşitli örneklerde indiyum ve kurşunun derişimleri tayin edilmiştir [29].

Hiraide ve arkadaşları, deniz suyunda nanogram derişimindeki Cu(II), Cr(III) ve Mn(II) iyonlarını indiyum hidroksit ile birlikte çöktürerek GFAAS ile tayin etmişlerdir. Elde edilen çökelek santrifüjlenmiş ve asitte çözülmüştür [30].

Cu(II)-humik kompleksleri oluşturarak indiyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemini uygulamışlardır. Örnek çözeltisine, indiyum hidroksit ilave edilmiştir. Humik maddelerin tayini, 400 nm'de spektrofotometreye, ağır metallerin tayini ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir [31].

Fujino ve arkadaşları, deniz suyundaki itterbiyumu GFAAS ile tayin etmişlerdir. Bunun için, itterbiyum, Fe(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmüş, çökelek, HCl ile çözülmüştür. Fe(III) iyonları, 2,6-dimetil-4-heptanon ile ekstraksiyon yapılarak organik faza alınmıştır. Sulu faz, doğrudan grafit fırınlı atomlaştırıcıya enjekte edilmiştir [32].

Eltayeb ve Grieken, doğal sulara alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürmeyle, Ti (IV), Cr(III), As(V), Pb(II) ve Th(IV) analizi için, enerji dağılımlı X- ışınları floresans yöntemini kullanmışlardır. Gözlenebilir sınırları 0.2-0.8 µg/L aralığında bulunmuştur [33].

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 [34].

On-line birlikte çöktürme yöntemiyle germanyum tayinini Jianbo ve arkadaşları yapmışlardır. Germanyum, Ni(OH)<sub>2</sub> ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiştir. Gözlenebilir sınırı 0.11 µg/L bulunmuştur [35].

Şahin ve arkadaşları [36], 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.

Saraçoğlu ve arkadaşları [37], idrar, sediment ve diyaliz çözeltilerindeki bazı ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi samaryum hidroksit birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir.

Erbiyum hidroksit ile bazı metal iyonlarının birlikte çöktürülüp zenginleştirilmeleri için Soylak ve arkadaşları [38] bir yöntem geliştirmişlerdir. İdrar, toprak, sediment ve doğal su örneklerinde bakır, mangan, kobalt, krom, demir ve kurşun derişimleri geliştiren yöntem uygulanarak tayin edilmiştir.

Atsumi ve arkadaşları [39], kaplıca sularında eser düzeyde bulunan kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir.

Deniz ve mineral su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır, kadmiyum ve kurşunun alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürüldükten sonra alevli AAS ile tayini için Döner ve Ege [40] bir yöntem geliştirmişlerdir.

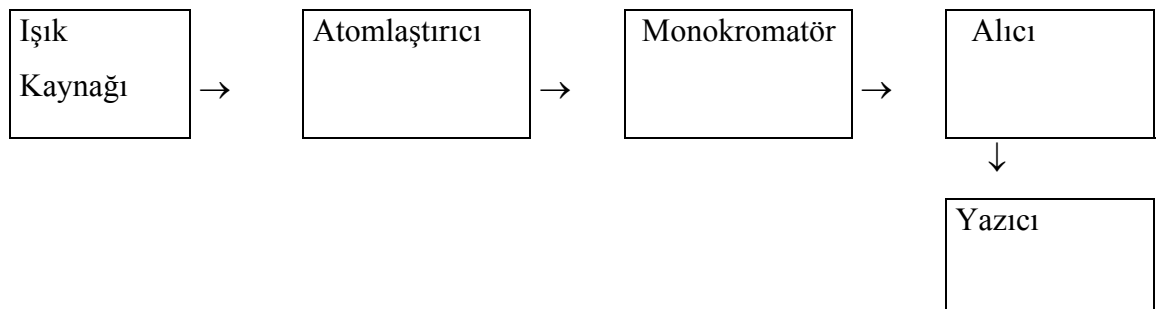
## BÖLÜM III

### ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70' in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Temel ilkeleri 19. yy'dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra'da Massmann'ın çalışmalarından sonra başlamıştır [41-43]. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS çok popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır. Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Alevin kullanılması çok eskidir.

#### 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği absorpsiyon ortamı, monokromatör ve alıcı gibi kısımlardan oluşur. AAS' nin blok şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

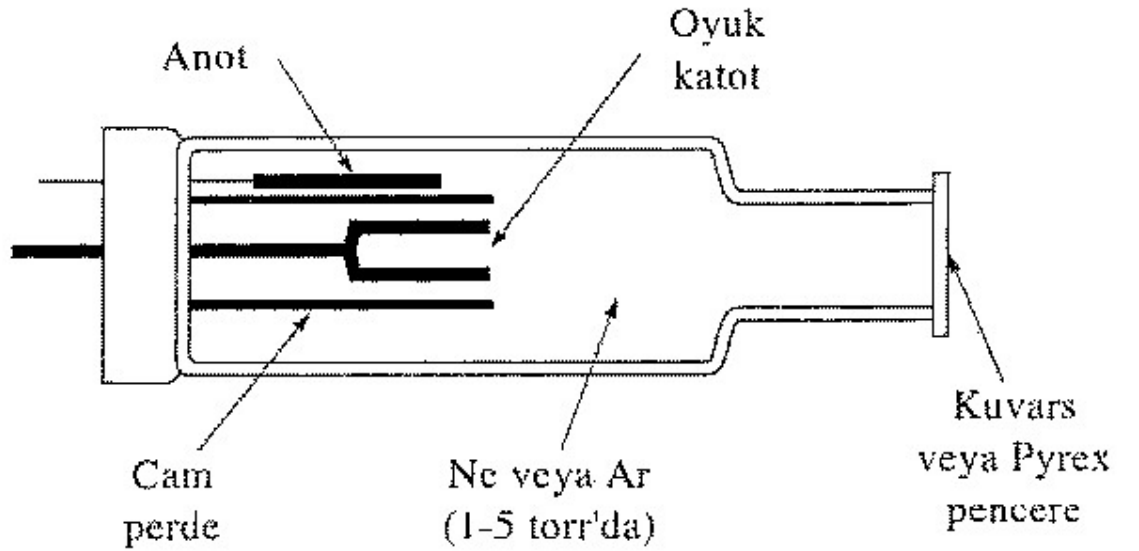


Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür [44-45].

### 3.1.1. Işık Kaynağı

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindirik şekilde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Uygulanan 100-400 V' luk gerilimde 2-40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içindeki inert gaz iyonlaşır. Oluşan gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluşturur. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılır. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki ilgili elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası

### 3.1.2. Atomlaştırıcılar

#### 3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir alev bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşimleri bu iki bölgede farklı farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH-, H-, CN-) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir.

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azotprotoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 3.1'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 3.1 Alev Sıcaklıkları

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

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

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

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

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

Alev gazlarının yüksek miktarı, alev aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağlı yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevde bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder.

### **3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar**

Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı, grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2–3 cm uzunluğunda ve 0.5-0.8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin

yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve alevle göre daha az örnek gerekir.

### **3.1.3. Monokromatör**

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır.

### **3.1.4. Alıcı**

AAS' de ışık sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı detektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için  $>1.7 \times 10^7$  elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

## **3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalgaboyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalgaboylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalgaboyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

### **3.2.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi**

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun



bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbanı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

### **3.2.2. Standart Ekleme Yöntemi**

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbanı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorban değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

### **3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler**

Örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurma yada emisyon sinyalini pozitif yada negatif yönde etkiler ve girişim diye isimlendirilir. Atomlaştırıcı türüne bağlı olarak girişim olayındaki fiziksel veya kimyasal özellikler farklılık gösterirlerse de şu şekilde sınıflandırılabilirler.

#### **3.3.1. Matriks Girişimi**

Analiz çözeltisinin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin alev geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinde ve standart da oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. % 5'den fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki bariz olarak gözlenir.

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı saponin türü (Örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu

eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Diğer bir yöntemde standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

Grafit atomlaştırıcılarda, bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu sırasında gözlenebilir. Kullanılan otomatik mikropipet ya da otomatik enjektörlerde bir miktar çözelti kalmasına neden olur. Saponin türü madde eklenmesi, çözeltinin tamamının atomlaştırıcıya enjeksiyonunu sağlar.

Organik çözücü kullanıldığında, viskozite ve yüzey gerilimi suya göre daha az olduğundan, aleve ulaşan sis oranında artış dolayısıyla sinyalde de bir artış gözlenmektedir. Organik çözücüler alev ortamının denge bileşenini değiştirdiği gibi yanmaya da katılacağından alev sıcaklığını kısmen artırmaktadır.

### 3.3.2. Kimyasal Girişim

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Örneğin kalsiyum analizinde, fosfat anyonunun veya alüminyum katyonunun sinyali azaltıcı etkisi, atomlaşmanın kalsiyum fosfat veya kalsiyum alüminat, alüminyum fosfat üzerinden olur ve atomlaşma oranının bu kararlı bileşiklerde az olmasına bağlanır. Atomlaşma oranı, daha yüksek sıcaklıkta alev, örneğin azotprotoksit/asetilen alevi kullanarak veya bu anyon veya katyonlarla daha kararlı bileşik yapan, örneğin lantanyum ilave edilerek  $\text{LaPO}_4$  çöktürülerek bu tür girişim azaltılabilir. Magnezyum analizinde de alüminyumun, sinyali azaltıcı etkisi gözlenmiştir. Stronsiyum ilavesi sinyali artırmaktadır. Sodyum analizinde de atomlaştırıcıda  $\text{NaOH}$ 'e dönüşüm nedeniyle, atomlaşma % 100 olmamaktadır.

Grafit atomlaştırıcılarda, çözeltiden atom buharı oluşmasına kadar olan işlemler alevden değişiktir, dolayısıyla kimyasal girişimin nedenleri de farklılık gösterir. Kararlı karbürü olan elementler grafit fırın içinde birikim yaparak analizi imkansızlaştırır. Bu tür elementlere Ta, Hf, Mo ve W örnek verilebilir.

Uçucu bileşiklerin analizinde ise, bazı katyon veya anyonlar ilave edilerek uçuculuğu önlenir ve kütleme basamağında kayıplar azaltılabilir. Bu yöntemde matriks değiştirme

yöntemi denir. As, Se, Sb gibi elementlerin analizinde nikelin sinyali artırıcı etkisi buna örnek verilebilir.

### 3.3.3. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan sodyum, potasyum ve sezyum gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azotprotoksit/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır.

### 3.3.4. Spektral Girişim

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır yada girişim yapan element ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı yada emisyon bandı ile çakışıyorsa moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi bir ayırma yöntemi ile girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma ya da emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

### 3.3.5. Zemin Girişimleri

Grafit atomlaştırıcıların yaygınlaşması, buradaki ışık saçılması ve moleküler spektral girişim olayının alevde göre daha fazla etkili olması problemini doğurdu. Alevde moleküller veya partiküller daha büyük hacimde bulunmasına karşın grafit fırında birkaç  $\text{mm}^3$ 'lük hacim kaplaması bu olayın başlıca nedenidir. Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır. Bunlar;

a. Moleküler Absorpsiyon: Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar. Bu moleküllerin yaptığı absorpsiyonun pik yarı genliği özellikle oyuk katot lambasının emisyon hattının ve monokromatörün pik yarı genliğinden daha büyüktür. Bu nedenle analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açar. Bunun en tipik örneği alevli atomlaştırıcılarda görülür. Baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  radikal bandı maksimum absorpsiyon yapar. Yani baryum tayinlerinde numunede kalsiyum bileşikleri varsa bu radikaller moleküler absorpsiyon yaparlar. Her hangi bir düzeltme işlemi uygulanmazsa analiz sonucunun doğruluğu bozulur.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KIO}_4$ , da benzer etkiler göstermektedir. Özellikle bu tuzların etkisi grafit fırında kendini göstermektedir.

Kararlı karbür bileşikleri oluşturan bazı elementlerin grafit fırınla tayinlerinde de moleküler absorpsiyon görülür. Sonuçta analiz ortamında (atomlaştırıcıda) oluşan kararlı moleküller analiz edilen elementin absorpsiyon hattında absorpsiyon yapıyorsa; analiz sonucunun olumsuz yönde etkilenecek ve bulunan değer gerçek değerden daha yüksek olacaktır.

b. Işık Saçılması: Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu tanecikler (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçarlar. Grafit fırın yüzeyinden kopan tanecikler de aynı etkiyi gösterirler. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti  $\tau = 24 \pi^3 (N v^2 / \lambda^4)$  eşitliğiyle verilir. Burada  $\tau$  saçılan ışığın şiddeti, N birim hacimdeki tanecik sayısı, v parçacık hacmi,  $\lambda$  ışığın dalga boyudur. Yani ışık saçılması problemi analizi yapılacak elementin analiz hattına ait dalga boyuyla yakından ilgilidir.

Rayleigh saçılması yapan taneciklerin boyutu oyuk katot lambasından gelen ışığın dalga boyundan küçüktür. Yani Rayleigh saçılması olabilmesi için çalışılan dalga boyundan küçük boyutlu taneciklerin oluşması gereklidir.

Zemin absorpsiyonlarının 3 temel özelliği vardır.

a. Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır. Bu sebeple grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme hemen hemen her zaman gereklidir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden dolayı düzeltme işlemine her zaman gerek duyulmayabilir.

b. Zemin problemleri, UV bölgede daha büyüktür. Alevli çalışmalarda bile, vakum UV'ye yakın bölgelerde zemin düzeltmesi gereklidir. İstisnai olarak bazı çalışmalarda görünür bölgede de zemin düzeltme gerekli olabilir. Zemin şiddeti zamana bağlı olarak değişir.

Oyuk katot lambasından gelen ışık, atomik olmayan türler tarafından absorplanarak veya saçılarak, absorpsiyon sinyalinde beklenmeyen artışlara sebep olur. Bu da bulunan derişimin beklenenden daha büyük olmasına sebep olur. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalgaboyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerinin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorbans yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz ya da başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ölçümün ardarda yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir.

Ancak son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağının kullanımı yönteminde, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaptığı ışımalar bir ışık bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından adsorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir.

## BÖLÜM IV

### DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada, doğal su ve gıda örneklerindeki bazı metal iyonlarının tayinini ve birlikte çöktürülmesi esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için bir toplayıcı çökelek olarak europyum hidroksit kullanıldı. Bu çökelek üzerinde toplanan analitler, santrifüjleme işleminden sonra çözelti ortamından alındı ve çökelek 1M'lık nitrik asit ile çözüldükten sonra çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

#### 4.1. Kullanılan Aletler

**Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi:** Bu çalışmada ağır metal tayinleri Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Çalışma parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

**pH metre:** Çalışmada çözeltilerin pH ölçümleri için Sartorius PT-10 model model pH metre kullanıldı.

**Santrifüj:** Çalışmalar boyunca TÜBİTAK desteği ile laboratuvarımıza alınan ALC marka PK 120 model santrifüj cihazı deneylerde kullanılmıştır.

**Saf Su Cihazı:** Human marka RO 180 model cihaz çalışmada gereken tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasındaki suyun elde edilmesinde kullanılmıştır.

Tablo 4.1 Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler

| Element | Dalgaboyu<br>(nm) | Yarık Genişliği<br>(nm) | Lamba Akımı<br>(mA) |
|---------|-------------------|-------------------------|---------------------|
| Fe      | 248,3             | 0,2                     | 30                  |
| Pb      | 283,3             | 0,7                     | 15                  |
| Mn      | 279,5             | 0,2                     | 20                  |
| Cr      | 357,9             | 0,7                     | 12                  |

#### 4.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve reverse osmos sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı.

**% 0,5'lik Europyum (III) oksit çözeltisi:** 0,25 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tartıldı ve 0,1 M'lık nitrik asit ile 50 mL'ye tamamlandı.

**1 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi :** 69,3 mL derişik  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.40 \text{ g/mL}$ , % 65' lik) alınarak su ile hacmi 1000 mL'ye tamamlandı.

**Stok Çözeltiler :** Stok çözeltiler incelenecek elementlerin nitrat tuzlarından derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik  $\text{HNO}_3$ 'te hazırlandı. Amaca göre uygun derişimde günlük olarak seyreltilerek kullanıldı.

#### 4.3. Eser Elementlerin Europyum Hidroksit ile Birlikte Çöktürülmesi

Europyum hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözeltiler hazırlandı. Model çalışmalar 20 mL hacimli bir santrifüj tüplerinde gerçekleştirildi. Tüp içerisine 10 ml kadar saf su kondu, sonra stok metal çözeltilerinden uygun miktarda mikro pipetle alınarak, 20  $\mu\text{g}$  Cr(III), 10  $\mu\text{g}$  Fe(III), 20  $\mu\text{g}$  Pb(II)ve 10  $\mu\text{g}$  Mn(II) ilave edildi. Bu çözeltiliye 200  $\mu\text{l}$  %0,5'lik Eu (III) çözeltisi ve 1 mL derişik  $\text{NH}_3$  ilave edildi. 10 dakika bekleme süresi sonunda oluşan europyum hidroksit çökeleği çözelti fazından ayırmak için 2750 rpm'de 10 dakika santrifüjleme yapıldıktan sonra çökelek dekantasyon ile ayrıldı. Bu çökeleği çözmek amacıyla 1mL 1M  $\text{HNO}_3$  ilave edildi. Saf su ile son hacim 2.0-10.0 mL olacak şekilde balon jöjeye alındı. Son çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.



#### 4.4. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle her bir analit iyonunun geri kazanma veriminin, NH<sub>3</sub> hacmi, europyum oksit miktarı ve örnek hacmi gibi analitik değişkenlerle değişimi incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. % R olarak ifade edilen geri kazanma verimi ;

$$\% \text{ Geri Kazanma ( R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}} \times 100$$

*Teorik olarak hesaplanan derişim*

olarak ifade edilir. Burada bulunan derişim; çökelek süzülüp uçurma işleminden geçirildikten sonra 10 mL'lik hacme alınan çözeltildeki metal iyonunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimi, teorik olarak bulunması gereken derişim ise ; %100 olarak birlikte çöktürme gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemi anlatılmıştır.

Birçok metal iyonu kararlı az çözünür hidroksit çökeleği oluşturur (Tablo 4.2). Tablo 4.2'deki değerlerden anlaşılacağı gibi europyum hidroksitte oldukça küçük çözünürlük çarpımı değerine sahiptir. Bu durum nedeniyle europyum(III) hidroksitle bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme koşullarının araştırılmasının yararlı olacağı düşünüldü.

##### 4.4.1. Alevli AAS ile Elementlerin Doğrudan Tayinine Europyum Derişiminin Etkisi

Europyum (III) hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle incelenen eser elementlerin derişik hale getirildiği son çözeltilde europyum ana matriks olacaktır. Bu sebeple, alevli AAS ile analit iyonlarının doğrudan tayinine europyum miktarının etkisi incelendi. Bunun için ölçüt olarak europyum içermeyen çözeltildeki analit absorbanlarının artan europyum varlığında elde edilen analit absorbanlarına yüzde oranları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Bazı Elementlerin Hidroksit İle Oluşturdukları Çökeleklerin Çözünürlük Çarpımları [7, 47, 48]

| Çökelek | Çözünürlük Çarpımı (K <sub>çç</sub> ) |
|---------|---------------------------------------|
|---------|---------------------------------------|

|                     |                        |
|---------------------|------------------------|
| Fe(OH) <sub>3</sub> | 2.5x10 <sup>-39</sup>  |
| Pb(OH) <sub>2</sub> | 6.3x10 <sup>-16</sup>  |
| Cr(OH) <sub>3</sub> | 1x10 <sup>-30</sup>    |
| Mn(OH) <sub>2</sub> | 1.3x10 <sup>-13</sup>  |
| Co(OH) <sub>2</sub> | 6.3x10 <sup>-15</sup>  |
| Ni(OH) <sub>2</sub> | 3.16x10 <sup>-15</sup> |
| Cd(OH) <sub>2</sub> | 2.5x10 <sup>-15</sup>  |
| Eu(OH) <sub>3</sub> | 9.4x10 <sup>-27</sup>  |

Tablo 4.3 Analitlerin Doğrudan Alevli AAS ile Tayinine Eu(III) Miktarının Etkisi

| Eu(III) derişimi<br>(mg/L) | Model Çözelti Absorbansı x 100/ Referans Absorbansı |     |     |     |
|----------------------------|---|-----|-----|-----|
|                            | Cr  | Fe  | Pb  | Mn  |
| 100                        | 101   | 105 | 104 | 101 |
| 200                        | 99  | 105 | 101 | 102 |
| 500                        | 102   | 102 | 101 | 106 |
| 1000                       | 99  | 101 | 100 | 103 |
| 2000                       | 99  | 106 | 105 | 104 |
| 5000                       | 115   | 122 | 150 | 100 |
| 10000                      | 110   | 144 | 138 | 108 |

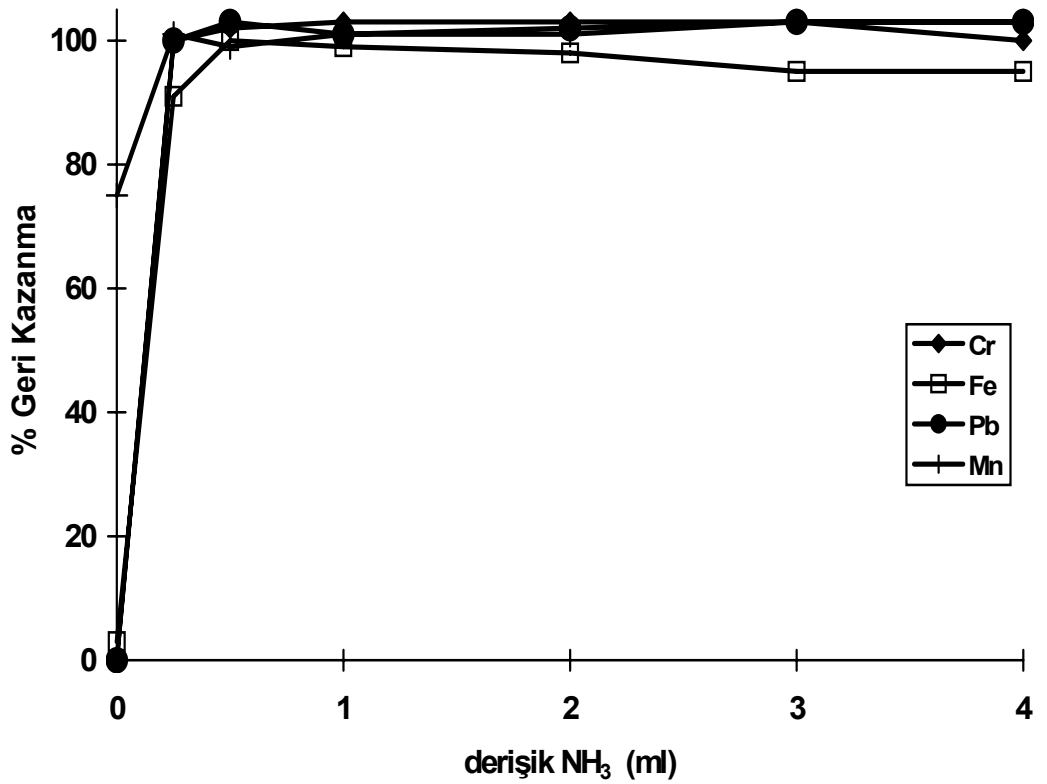
Tablo 4.3'den görüldüğü gibi incelenen elementlerin absorbans sinyalleri artan Eu(III) miktarından 2000 mg/L europyum derişimine kadar önemli ölçüde etkilenmemiştir. 2000 mg/L europyum derişiminden sonra analit sinyallerini artırıcı yönde europyumum bozucu etkisi söz konusudur. Çalışma ortamımızda ayırma-zenginleştirme işleminde son hacim 2 ml olduğunda olabilecek en yüksek europyum derişimi teorik olarak 500 mg/L'dir.

#### 4.4.2. Amonyak İlavesinin Etkisi

Europyum(III) iyonunun ve beraberinde eser elementlerin hidroksitleri şeklinde çökmesi ortamına ilave edilecek bazın derişimine bağlı olduğundan, analitlerin birlikte

çöktürülmesine ilişkin geri kazanma değerlerinin derişik amonyaktan ilave edilen değişik hacimlere etkisi incelendi.

Model çözeltilere ilave edilen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  miktarı 1 mg'dır. Çökelek oluşumu bekleme süresi 10 dk'dır. Her bir  $\text{NH}_3$  ilavesi için üç paralel çalışma yapıldı. Cr (III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin derişik  $\text{NH}_3$  ile değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

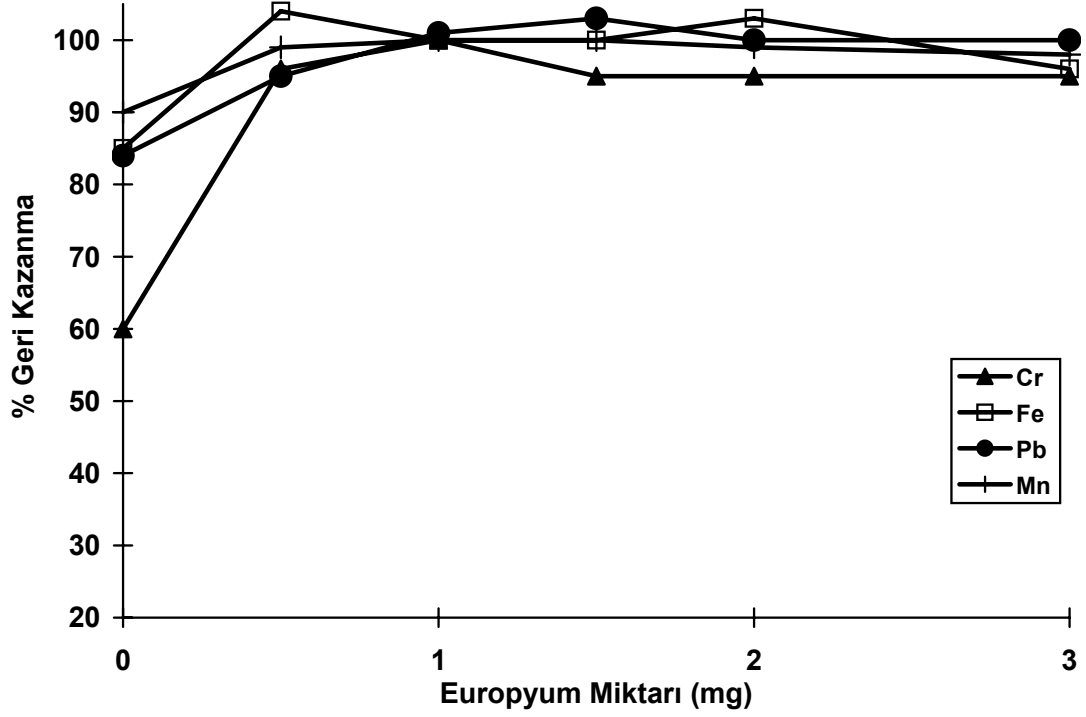


Şekil 4.1. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Derişik Amonyanın Etkisi (N=3)

Ortama hiç amonyak eklenmeden yapılan çalışmada analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmamıştır. 0.5-4.0 ml arasında amonyak ilavesinde bütün analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar ışığında bundan sonraki çalışmalarda çözeltilerin her 10 ml'sine 1.0 ml derişik amonyak ile çalışıldı.

#### 4.4.3. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde olan  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'nin incelenen ağır metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. Derişik  $\text{NH}_3$  miktarı 1 mL olarak belirlendi. Bekleme süresi 10 dakikadır. Bu şartlarda 0-3.0 mg aralığında değişen miktarlarda  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  eklenerek çöktürme işleminde gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. İncelenen Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Miktarının Etkisi (N=3)

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  ilavesi yapılmadan gerçekleştirilen çalışmalarda Cr %60, Fe %85, Pb %84 ve Mn %90 oranında geri kazanılmıştır.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ilavesi europyum(III) hidroksit oluşumu ile incelenen eser elementlerin geri kazanma verimleri kantitatif değerlere (>95%) ulaşmıştır. Bu durum çalışmada  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kullanımının gerekliliğini göstermektedir. Bu sonuçların ışığında  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  miktarının 1 mg olarak alınmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

#### 4.4.4. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Europyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürmede yöntemin optimizasyonu ile bulunan amonyak ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bekleme süresinde, çökeleğin oluşumu ve eser elementlerin çökelek üzerine adsorpsiyonu tamamlanır [7]. Bu

amaçla, incelenen analitlerin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi, 0-20 dakika arasında incelendi. Elde edilen sonuçlar, Tablo 4.4'da verilmiştir.

Tablo 4.4 Analitlerin Geri Kazanma Verimlerinin Çökelek Oluşum Süresi ile Değişimi

| Bekleme Süresi<br>(dak.) | Geri Kazanma (%) |     |    |    |
|--------------------------|------------------|-----|----|----|
|                          | Cr               | Fe  | Pb | Mn |
| 0                        | <5               | <5  | <5 | <5 |
| 5                        | 98               | 98  | 93 | 90 |
| 10                       | 99               | 102 | 98 | 99 |
| 15                       | 98               | 101 | 93 | 98 |
| 20                       | 98               | 102 | 95 | 98 |

Tablo 4.4'dan görüldüğü gibi, analit iyonlarının europyum (III) hidroksit ile kantitatif birlikte çöktürülmesi için 10 dakikalık bekleme süresi yeterlidir.

#### 4.4.5. Santrifüjleme Hızının Etkisi

Cr (III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine santrifüjleme hızının etkisinde incelendi. Bu amaçla 1500-3500 rpm (devir/dk) aralığında optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Bütün çalışma aralığında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Çalışmalar 2750 rpm santrifüj hızında sürdürülmüştür.

Tablo 4.5 Santrifüjleme Hızının Geri Kazanmalar Üzerine Etkisi

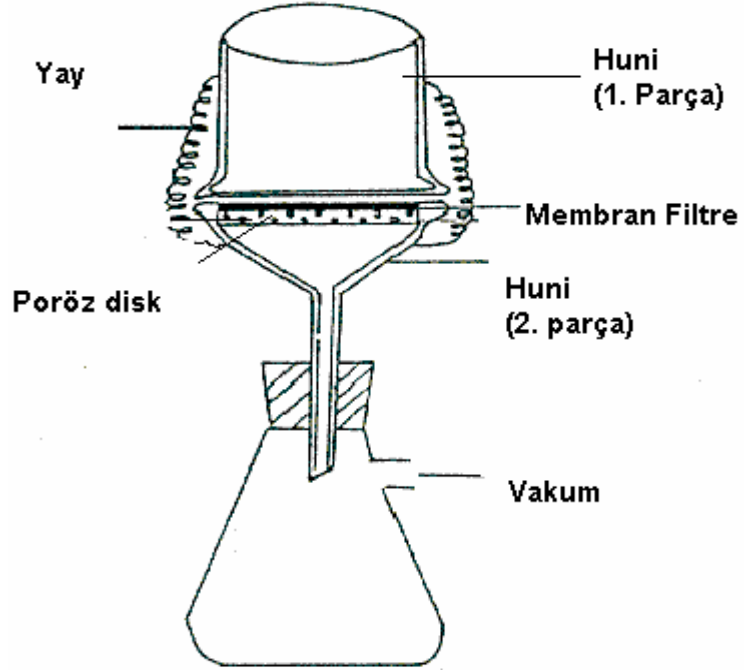
| Santrifüjleme Hızı<br>(rpm) | Geri Kazanma (%) |    |    |    |
|-----------------------------|------------------|----|----|----|
|                             | Cr               | Fe | Pb | Mn |

|      |     |     |     |     |
|------|-----|-----|-----|-----|
| 1500 | 96  | 95  | 102 | 99  |
| 2000 | 102 | 101 | 104 | 100 |
| 2500 | 100 | 99  | 102 | 97  |
| 2750 | 102 | 96  | 98  | 97  |
| 3000 | 102 | 100 | 94  | 98  |
| 3500 | 102 | 97  | 98  | 97  |

#### 4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (10-1000 ml) model çözeltilerde europyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. 100 ml'ye kadar olan çalışmalar santrifüj ile yapıldı.

100 ml den büyük hacimli çalışmalar için ise Şekil 4.3'de gösterilen süzme düzeneği kullanılmıştır. Bu süzme düzeneği, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, membran filtre ve nuçe erleni ile su trombundan oluşmaktadır. Gözenekli disk süzme hunisinin altta bulunan parçasına yerleşmiştir. Kullanılan membran filtre bu gözenekli disk üzerine disk yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra yerleştirildi. Yerleştirme sırasında Sartorius marka selüloz asetat membran filtrenin (çapı 25 mm ve gözenek büyüklüğü 0.45 µm) kaydırılmadan disk üzerine tam yerleşmesi sağlandı. Membran yerleştirildikten sonra huninin ikinci parçası son vida dişlisine kadar birincinin üzerine sıkıldı. Bu işlemlerden sonra düzener süzme işlemine hazırlandı. Model çözeltiler su trompu yardımıyla bu sistemden geçirildi. Membran filtre ile çökelek dikkatlice bir behere alındı ve üzerlerine 0.5 mL derişik nitrik asit ilave edilerek 80 °C de membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 10 ml'ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi.

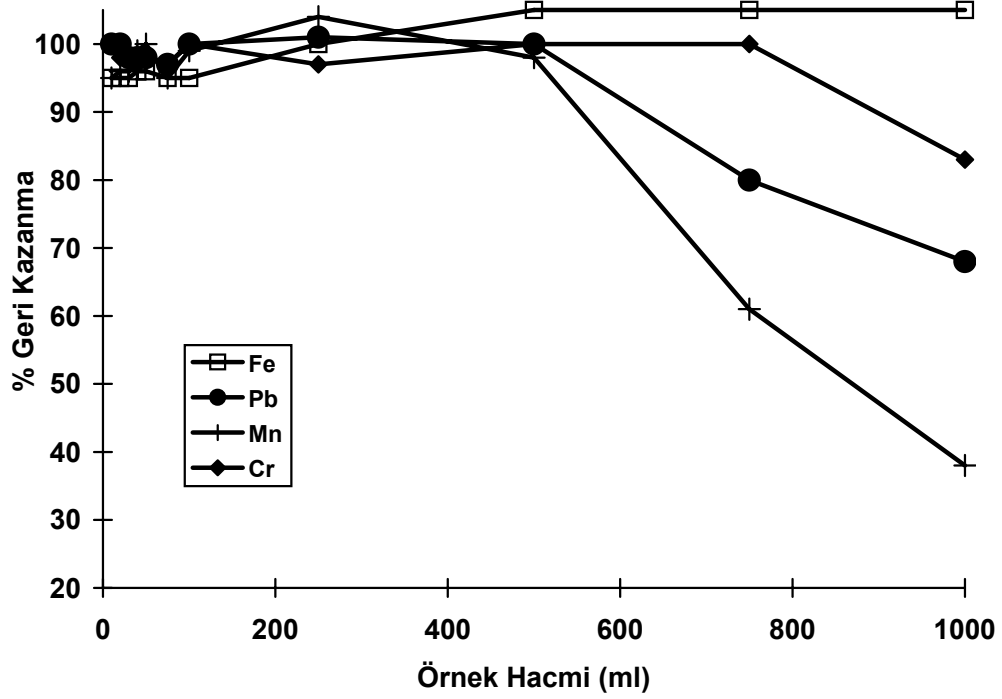


Şekil 4.3. Süzme Düzenegi

Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil 4.4'de verilmiştir. 500 ml'ye kadar tüm analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. 500 ml'den sonra kurşun ve mangan iyonlarının geri kazanma verimleri kantitatif değildir. Demir 1000 mL 'ye, krom 750 ml'ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Son çözelti hacmi 2, 5 ve 10 mL'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 500 µl derişik HNO<sub>3</sub> de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 2, 5 ve 10 mL'ye tamamlanmıştır. Analit iyonlarının hepside 2, 5 ve 10 mL son hacimde kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Bu sonuçlar ışığında zenginleştirme faktörleri Mn ve Pb için 250; Fe için 500, Cr için 375 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi

#### 4.4.7. Matriks İyonlarının Etkisi

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  gibi katyonların geliştirilen europyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen demir, kurşun, krom ve mangan iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.6' de verilmiştir. Ayrıca, incelenecek örneklerde bulunması muhtemel diğer katyonların etkileri de Tablo 4.6'da verilmiştir.

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde (Tablo 4.6) analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Tablo 4.6'da verilen düzeylerde verilen bazı geçiş metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

#### 4.4.8. Gözlenebilme Sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel 50 ml kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2.0 ml ye tamamlandı. Kör değerlerin standart



sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı ile çalışma yapıldı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.6 Matriks İyonlarının Analitlerin Geri Kazanmaları Üzerine Etkisi (N=3)

| İyon                         | Eklendiği Tuz                                   | Derişim(mg/L) | % Geri Kazanma |       |       |       |
|------------------------------|---|---------------|----------------|-------|-------|-------|
|                              |   |               | Fe             | Pb    | Mn    | Cr    |
| Na <sup>+</sup>              | NaCl  | 25000         | 102±3          | 96±2  | 99±1  | 97±1  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> Cl                              | 2500          | 100±2          | 100±2 | 33±2  | 96±3  |
| K <sup>+</sup>               | KCl   | 1000          | 99±2           | 100±2 | 95±2  | 98±3  |
| Ca <sup>2+</sup>             | CaCl <sub>2</sub>                               | 1000          | 101±3          | 100±3 | 101±1 | 98±3  |
| Mg <sup>2+</sup>             | MgCl <sub>2</sub>                               | 1000          | 99±2           | 99±1  | 97±3  | 97±1  |
| Cl <sup>-</sup>              | NaCl  | 25000         | 97±3           | 95±2  | 100±2 | 97±2  |
| Ni <sup>2+</sup>             | NiSO <sub>4</sub>                               | 50            | 100±3          | 100±3 | 101±2 | 100±3 |
| Co <sup>2+</sup>             | CoSO <sub>4</sub>                               | 50            | 98±3           | 98±3  | 100±2 | 96±1  |
| Cu <sup>2+</sup>             | CuSO <sub>4</sub>                               | 50            | 100±3          | 100±2 | 100±1 | 102±2 |
| Al <sup>3+</sup>             | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 50            | 95±3           | 96±2  | 93±2  | 96±3  |
| Bi <sup>3+</sup>             | Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 50            | 103±3          | 100±3 | 97±2  | 100±3 |
| Zn <sup>2+</sup>             | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 50            | 103±2          | 100±3 | 96±3  | 101±4 |

Tablo 4.7 Analit İyonları İçin Hesaplanan Gözlenebilme Sınırı Değerleri

| Element | Gözlenebilme Sınırı (µg/L) |
|---------|----------------------------|
| Fe      | 7.2                        |
| Pb      | 17.1                       |
| Mn      | 1.7                        |
| Cr      | 2.1                        |

#### 4.4.9. Doğal Su Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması

Yöntemin doğruluğunu test etmek için örneklere ekleme yapıldı. Bu amaçla 10 mL çeşme ve şişe ve Sorgun Kaplıca suyuna, Fe ve Mn'dan 0, 5, 10 ve 15 µg, Pb ve Cr'dan ise 0, 10, 20 ve 30 µg eklendi. Geliştirilen yöntem uygulandı. Her bir çalışma üç paralel olarak gerçekleştirildi. Son çözeltilerdeki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 ve Tablo 4.9' da çeşme ve şişe suyu için sıra ile verilmiştir.

Tablo 4.8 Çeşme Suyundan Analitlerin Geri Kazanma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklenen, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 4.8                | 96         |
|               | 10                 | 9.6                | 96         |
|               | 15                 | 15.0               | 100        |
| <b>Pb</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 9.6                | 96         |
|               | 20                 | 19.6               | 98         |
|               | 30                 | 22.5               | 75         |
| <b>Mn</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 5.2                | 104        |
|               | 10                 | 9.8                | 98         |
|               | 15                 | 14.7               | 98         |
| <b>Cr</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 8.8                | 88         |
|               | 20                 | 19.4               | 97         |
|               | 30                 | 28.2               | 94         |

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 4.9 Şişe Suyundan Geri Kazanma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklene n, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|---------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                   | GSA                | -          |
|               | 5                   | 5.0                | 100        |
|               | 10                  | 10.5               | 105        |
|               | 15                  | 13.5               | 90         |
| <b>Pb</b>     | 0                   | GSA                | -          |
|               | 10                  | 9.2                | 92         |
|               | 20                  | 20.0               | 100        |
|               | 30                  | 30.6               | 102        |
| <b>Mn</b>     | 0                   | GSA                | -          |
|               | 5                   | 4.9                | 98         |
|               | 10                  | 9.5                | 95         |
|               | 15                  | 13.7               | 91         |
| <b>Cr</b>     | 0                   | GSA                | -          |
|               | 10                  | 10.0               | 100        |
|               | 20                  | 19.0               | 95         |
|               | 30                  | 29.4               | 98         |

GSA: Gözlene bilme sınırının altında

#### 4.4.10. Analitik Safılıktaki Sodyum Klorür ve Magnezyum Klorürden Analitlerin Geri Kazanılması

Analitik safılıktaki sodyum ve magnezyum klorürden 0.1 gram tartılıp saf suda çözüldükten sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda analitlerden eklenerek uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.10 Sorgun Kaplıca Suyundan Analitlerin Geri Kazanma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklenen, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 4.9                | 98         |
|               | 10                 | 10.3               | 103        |
|               | 15                 | 14.7               | 98         |
| <b>Pb</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 10.4               | 104        |
|               | 20                 | 20.8               | 104        |
|               | 30                 | 29.7               | 99         |
| <b>Mn</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 4.9                | 98         |
|               | 10                 | 9.9                | 99         |
|               | 15                 | 14.9               | 99         |
| <b>Cr</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 10.3               | 103        |
|               | 20                 | 20.0               | 100        |
|               | 30                 | 27.6               | 92         |

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

#### 4.4.11. İdrardan Analitlerin Geri Kazanılması

Gökhan Önal'dan alınan idrar örneğinden 10 ml alındıktan sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda analitler eklenerek uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.11 Analitik Saflıktaki Sodyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklenen, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 5.0                | 100        |
|               | 10                 | 10.1               | 101        |
|               | 15                 | 14.5               | 97         |
| <b>Pb</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 10.0               | 100        |
|               | 20                 | 19.6               | 98         |
|               | 30                 | 30.6               | 102        |
| <b>Mn</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 5.0                | 100        |
|               | 10                 | 10.1               | 101        |
|               | 15                 | 14.6               | 97         |
| <b>Cr</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 10.2               | 102        |
|               | 20                 | 15                 | 75         |
|               | 30                 | 21.6               | 72         |

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

#### 4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulamaları

##### 4.5.1. Referans Standart Madde Analizleri

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem iki tane standart referans maddeye (Bovine Liver 1577-b ve BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin)) analizine uygulanmıştır. Bu amaçla her bir örnekten 0.25 g hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 12 mL derişik HCl ve 4 mL derişik HNO<sub>3</sub> karışımı eklendi.

Tablo 4.12 Analitik Saflıktaki Magnezyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklenen, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 4.7                | 94         |
|               | 10                 | 9.7                | 97         |
|               | 15                 | 14.1               | 94         |
| <b>Pb</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 9.4                | 94         |
|               | 20                 | 19.2               | 96         |
|               | 30                 | 28.8               | 96         |
| <b>Mn</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 5                  | 4.8                | 96         |
|               | 10                 | 9.7                | 97         |
|               | 15                 | 14.6               | 97         |
| <b>Cr</b>     | 0                  | GSA                | -          |
|               | 10                 | 10.3               | 103        |
|               | 20                 | 20.0               | 100        |
|               | 30                 | 29.1               | 97         |

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldı ve karışım 95 °C'de hot plate üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Karışıma 6 mL derişik HCl ve 2 mL derişik HNO<sub>3</sub> eklenip yeniden buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kağıdından süzöldü. Süzöntü saf su ile yaklaşık 20 mL'ye tamamlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.13 İdrar Örneğinden Geri Kazanılma Değerleri (N=3)

| <b>Analit</b> | <b>Eklene, µg</b> | <b>Bulunan, µg</b> | <b>% R</b> |
|---------------|-------------------|--------------------|------------|
| <b>Fe</b>     | 0                 | GSA                | -          |
|               | 5                 | 4.9                | 98         |
|               | 10                | 9.8                | 98         |
|               | 15                | 15.3               | 102        |
| <b>Pb</b>     | 0                 | GSA                | -          |
|               | 10                | 10.0               | 100        |
|               | 20                | 18.8               | 94         |
|               | 30                | 30.0               | 100        |
| <b>Mn</b>     | 0                 | GSA                | -          |
|               | 5                 | 4.8                | 96         |
|               | 10                | 9.7                | 97         |
|               | 15                | 14.7               | 98         |
| <b>Cr</b>     | 0                 | GSA                | -          |
|               | 10                | 9.7                | 97         |
|               | 20                | 19.6               | 98         |
|               | 30                | 30.6               | 102        |

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 4.14 Standart Referans Madde Analiz (Bovine Liver 1577-b) Sonuçları\*

| <b>Element</b> | <b>Sertifikalı Değer (µg/g)</b> | <b>Bulunan (µg/g)</b> |
|----------------|---------------------------------|-----------------------|
| <b>Fe</b>      | 184±15                          | 190±10                |
| <b>Pb</b>      | 0.129±0.004                     | GSA                   |
| <b>Mn</b>      | 10.5±1.7                        | 10.1±1.0              |
| <b>Cr</b>      | değer yok                       | GSA                   |

\* ortalama±standart sapma, N=3

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 4.15 Standart Referans Madde Analiz (BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin)) Sonuçları\*

| Element | Sertifikalı Değer (µg/g) | Bulunan (µg/g) |
|---------|--------------------------|----------------|
| Fe      | değer yok                | 148.0±4.8      |
| Pb      | 96.0±1.5                 | 89.0±6.0       |
| Mn      | 189±6                    | 200±11         |
| Cr      | 90±6                     | 85±5           |

\* ortalama±standart sapma, N=3

#### 4.5.2. Bazı Gıda Örneklerinde Analit Derişimleri

Geliştirilen yöntem bazı gıda örneklerinin analit içeriklerinin belirlenmesine uygulanmıştır. Bu amaçla gıda örnekleri havanda öğütüldükten sonra, 200 mesh'lik elekten elenmiş. 1.0 g hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 12 mL derişik HCl ve 4 mL derişik HNO<sub>3</sub> karışımı eklendi. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldı ve karışım 95 °C'de hot plate üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Karışıma 6 mL derişik HCl ve 2 mL derişik HNO<sub>3</sub> eklenip yeniden buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü saf su ile yaklaşık 20 mL'ye tamamlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16 Bazı Gıda Örneklerinin Eser Metal İçerikleri

| Örnek               | Derişim (µg/g)* |     |     |     |
|---------------------|-----------------|-----|-----|-----|
|                     | Fe              | Pb  | Mn  | Cr  |
| Bulgur              | 3.9±0.5         | GSA | GSA | GSA |
| Yeşil Mercimek      | 6.0±0.6         | GSA | GSA | GSA |
| Tel Şehriye         | 4.3±0.4         | GSA | GSA | GSA |
| Eti Kakaolu Bisküvi | GSA             | GSA | GSA | GSA |

\* ortalama±standart sapma, N=3

GSA: Gözlenebilme sınırının altında



## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

#### 5.1. Sonuçlar ve Tartışma

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, sıvı veya kolayca sıvı çözeltileri elde edilebilen örneklerde eser düzeyde bulunan element analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Ancak deniz suyu, nehir suyu ve çeşme suyu gibi birçok sıvı numunede veya yüksek saflıktaki metallerde bulunan eser elementler alevli AAS'nin gözlenebilme sınırları altındadır. Dolayısıyla bu elementlerin doğrudan alevli AAS ile tayin edilemezler.

Diğer yandan özellikle atık su ve deniz suyu ortamlarının karmaşık olması daha duyarlı olan grafit fırınlı AAS ile doğrudan tayinleri engeller. Bu problemler alevli AAS'de de karşılaşılabılır. Yüksek saflıktaki metal çözeltileri ilk bakışta basit matrikse sahiptir. Ancak alınan örnek miktarındaki artışla çözme sonucu elde edilen örnek çözeltisinin metal tuzu derişimi artar ve tuz etkileri oluşturabilmektedir. Böyle durumlarda bir ön ayırma ve zenginleştirme işlemine gereksinim vardır.

Bir çok aletli analiz tekniği gibi AAS 'de bağıl bir metottur ve standart çözeltilerle kalibrasyon gerektirir. Standart çözeltilerle analiz numunesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması, analizde girişime sebep olur. Analizden önce girişim düzeltilmezse, sinyalde artmaya veya azalmaya, dolayısıyla analizde hataya sebep olur. Ön ayırma ve zenginleştirme işlemleriyle analitin bilinen ortama alınması kalibrasyon standartlarının hazırlanmasını da kolaylaştırmaktadır.

Ayırma işlemi ile bozucu etki gösteren ortam bileşenleri; analit iyonlarından ayrılır. Zenginleştirme ile de analitler büyük hacimli çözeltilerden daha küçük hacimlere alınır.

Böylece deriştirme sağlanarak, derişimler tayin edilebilir düzeye getirilir. Zenginleştirme yöntemleri analitik kimyanın önemli bir çalışma alanını oluşturur. Özütleme, iyon-değiştirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, elektroanalitik teknikler, birlikte çöktürme ve katı faz özütleme teknikleri başlıca ayırma-zenginleştirme yöntemleri arasındadır.

Bu çalışmada bazı eser elementlerin europyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesi incelendi. Çözeltideki analitler atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Amaçlanan bu zenginleştirme yönteminde analitik parametreler olarak reaktif miktarı, örnek hacmi ve yabancı iyon veya madde etkileri incelendi. Kantitatif tayin için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değerini alt sınır olarak kullanıldı.

Birçok metal iyonu kararlı az çözünür hidroksit çökeleği oluşturur. Tablo 4.2'deki değerlerden anlaşılacağı gibi europyum hidroksitte oldukça küçük çözünürlük çarpımı değerine sahiptir. Bu durum nedeniyle europyum(III) hidroksitle bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme koşullarının araştırılmasının yararlı olacağı düşünöldü.

Europyum (III) hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle incelenen eser elementlerin derişik hale getirildiği son çözeltide europyum ana matriks olacaktır. Bu sebeple, alevli AAS ile analit iyonlarının doğrudan tayinine europyum miktarının etkisi incelendi. Bunun için ölçüt olarak europyum içermeyen çözeltideki analit absorbanlarının artan europyum varlığında elde edilen analit absorbanlarına yüzde oranları Tablo 4.3'de gösterilmiştir. İncelenen elementlerin absorban sinyalleri artan Eu(III) miktarından 2000 mg/L europyum derişimine kadar önemli ölçüde etkilenmemiştir. 2000 mg/L europyum derişiminden sonra analit sinyallerini artırıcı yönde europyumun bozucu etkisi söz konusudur. Çalışma ortamımızda ayırma-zenginleştirme işleminde son hacim 2 ml olduğunda dahi olabilecek en yüksek europyum derişimi teorik olarak 500 mg/L'dir.

Europyum(III) iyonunun ve beraberinde eser elementlerin hidroksitleri şeklinde çökmesi ortamına ilave edilecek bazın derişimine bağlı olduğundan, analitlerin birlikte çöktürülmesine ilişkin geri kazanma değerlerinin derişik amonyaktan ilave edilen değerlişik hacimlere etkisi incelendi. Geri kazanma verimlerinin derişik NH<sub>3</sub> ile değerlişimi şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ortama hiç amonyak eklenmeden yapılan çalışmada analit iyonları

kantitatif olarak geri kazanılmamıştır. 0.5-4.0 ml arasında amonyak ilavesinde bütün analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar ışığında bundan sonraki çalışmalarda çözeltilerin her 10 ml'sine 1.0 ml derişik amonyak ile çalışıldı.

*Birlikte çöktürme işleminde olan  $Eu_2O_3$ 'nin incelenen ağır metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.  $Eu_2O_3$  ilavesi yapılmadan gerçekleştirilen çalışmalarda Cr %60, Fe %85, Pb %84 ve Mn %90 oranında geri kazanılmıştır.*

*$Eu_2O_3$  ilavesi europyum(III) hidroksit oluşumu ile incelenen eser elementlerin geri kazanma verimleri kantitatif değerlere (>95%) ulaşmıştır. Bu durum çalışmada  $Eu_2O_3$  kullanımının gerekliliğini göstermektedir. Bu sonuçların ışığında  $Eu_2O_3$  miktarının 1 mg olarak alınmasının uygun olacağına karar verilmiştir.*

Oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bekleme süresinde, çökeleğin oluşumu ve eser elementlerin çökelek üzerine adsorpsiyonu tamamlanır [7]. Bu amaçla, incelenen analitlerin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi, 0-20 dakika arasında incelendi. Tablo 4.4'dan görüldüğü gibi, analit iyonlarının europyum (III) hidroksit ile kantitatif birlikte çöktürülmesi için 10 dakikalık bekleme süresi yeterlidir.

Cr (III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine santrifüjleme hızının etkisinde incelendi. Bu amaçla 1500-3500 rpm (devir/dk) aralığında optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Bütün çalışma aralığında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Çalışmalar 2700 rpm santrifüj hızında sürdürülmüştür.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (10-1000 mL) model çözeltilerde europyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. 100 ml'ye kadar olan çalışmalar santrifüj ile yapıldı. 100 ml den büyük hacimli çalışmalar için ise Şekil 4.3'de gösterilen süzme düzeneği kullanılmıştır. Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil 4.4'de verilmiştir. 500 ml'ye kadar tüm analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

500 ml'den sonra kurşun ve mangan iyonlarının geri kazanma verimleri kantitatif değildir. Demir 1000 mL 'ye, krom 750 ml'ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Son çözelti hacmi 2, 5 ve 10 mL'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 500 µl derişik HNO<sub>3</sub> de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 2, 5 ve 10 mL'ye tamamlanmıştır. Analit iyonlarının hepside 2, 5 ve 10 mL son hacimde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar ışığında zenginleştirme faktörleri Mn ve Pb için 250; Fe için 500, Cr için 375 olarak hesaplanmıştır

K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> gibi katyonların geliştirilen europyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen demir, kurşun, krom ve mangan iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Ayrıca, incelenecek örneklerde bulunması muhtemel diğer katyonların etkileri de Tablo 4.6'da verilmiştir. K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde (Tablo 4.6) analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Tablo 4.6 verilen düzeyleri de verilen bazı geçiş metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel 50 ml kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2.0 ml ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı ile çalışma yapıldı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir. Gözlenebilme sınırı değerleri µg/L olarak : Fe 7.2, Pb 17.1, Mn 1.7 ve Cr 2.1'dir

Yöntemin doğruluğunu test etmek için örneklere ekleme yapıldı. Bu amaçla 10 mL çeşme ve şişe ve Sorgun Kaplıca suyuna, demir ve mangandan 0, 5, 10 ve 15 µg, kurşun ve kromdan ise 0, 10, 20 ve 30 µg eklendi. Geliştirilen yöntem uygulandı. Her bir çalışma üç paralel olarak gerçekleştirildi. Son çözeltilerdeki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 ve Tablo 4.9' da çeşme ve şişe suyu için sıra ile verilmiştir.

Analitik saflıktaki sodyum ve magnezyum klorürden 0.1 gram tartılıp saf suda çözüldükten sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda analitlerden eklenerek

uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Gökhan Önal’dan alınan idrar örneğinden 10 ml alındıktan sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda analitler eklenerek uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.13’de verilmiştir.

Doğal su, magnezyum klorür, sodyum klorür ve idrar örneklerine yapılan eklemeler sonucunda analit iyonları Tablo 4.8-Tablo 4.13’ den de görüleceği gibi kantitatif olarak geri kazanılmışlardır.

Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem iki tane standart referans maddeye (Bovine Liver 1577-b ve BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin)) analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’de verilmiştir.

Bazı gıda örneklerinde analit iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekler çözünürleştirildikten sonra geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulandı. Bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 4.16’da verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen europyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi ile hem eser düzeydeki demir, mangan, krom ve kurşun iyonlarının deriştirildiği hem de bozucu etkileri olan ortam bileşenlerinden eser metal iyonlarının ayrıldığı yani yöntemin bir ayırma-zenginleştirme işlemlerinin kombinasyonu olduğu görüldü.

**KAYNAKLAR**

1. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
2. Morrison (Editor), G.H., Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
3. Mizuke, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672-677, 1986.
4. 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.
5. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
6. Tokalioğlu, Ő., Sultansazlığı Su ve Sediment rneklerinde Metal Trlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
7. Divrikli, ., Bazı Eser Elementlerin Birlikte ktrme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
8. Armağan, F., Kolonda Katı Faz ztleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
9. Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz ztleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
10. Soylak, M., Kayseri ve çevresindeki Őifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir YaklaŐım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1993.
11. Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
12. Zucheng, J., Schramel, P., Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt-dithiocarbamate Coprecipitation, Fresenius J. Anal. Chem., 343, 600-603, 1992.
13. Lan, C.R., et al, Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis, Analyst, 119, 35-38, 1991.

14. Frigge, Ch., Jackwerth, E., Systematic Investigation of Multi-Element Preconcentration from Copper by Precipitation of the Matrix of Copper(I) Thiocyanate, *Anal. Chim. Acta.*, 242, 99-105, 1991.
15. Fang, Z., Dong, L., Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 7, 439-445, 1992.
16. Matsuta, T., Nagai, T., Preconcentration and Separation of Trace Amounts of Bismuth in High Purity Silver with Hydrous Lead dioxide, *Anal. Sci.*, 7 Supplement, 75-78, 1991.
17. Kujirai, O., Yamada, K., Simultaneous Determination of Seven Trace Impurities (Al, As, Cr, Fe, Ti, V, Zr) in High-Purity Nickel Metal and Nickel Oxide by Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 719-723, 1994.
18. Akagi, T., Horaguchi, 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.
19. Hiraide, M., Sheng Chen, Z., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Traces of Heavy Metals with Indium Hydroxide For Graphite-furnace Atomic absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 7, 65-68, 1991.
20. 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.
21. Elçi, L., Saraçoğlu, S., Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, *Talanta*, 45, 1305-1310, 1998.
22. Kujirai, O., Yamada, K., Application of Cobalt Ammine Complexes for the Simultaneous Determination of Traces of As, Fe, Ti, V and Zr in High-Purity Cobalt Metal by Lanthanum Hydroxide Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 428-431, 1996.
23. Kujirai, O., Yamada, K., Simultaneous Determination of Seven Trace Impurities (Al, As, Cr, Fe, Ti, V and Zr) in High-Purity Nickel Metal and Nickel Oxide by Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 719-723, 1994.

24. Esteban, A.M., et al., Determination of Trace Metals in Waters and Compost by On-line Precipitation Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry or Ion Chromatography, *Talanta*, 48, 959-966, 1999.
25. Nakamura, T., et al., Direct Atomization Atomic Absorption Spectrometric Determination of Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb in Water with Zirconium Hydroxide Coprecipitation, *Analyst*, 119, 1397-1401, 1994.
26. Akagi, T., Haraguchi, H., Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation Microsampling Technique, *Analytical Chemistry*, 62, 81-85, 1990.
27. Kujirai, O., Yamada, K., Hasegawa, R., Simultaneous Determination of Trace Impurities in High-Purity Chromium Metal and Chromium Disilicide by Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry after Coprecipitation, *J. Anal. Atomic Spect.*, 8, 481-485, 1993.
28. 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.
29. Kagaya, S., Kosumi, S., Ueda, J., Differential Pulse Polarographic Coprecipitation Technique with Indium Hydroxide, *Anal.Sci.*, 10, 83-87, 1994.
30. Hiraide, M., Chen, Z.S., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Traces of Heavy Metals with Indium Hydroxide for Graphite- Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal.Sci.*, 7, 65-68, 1991.
31. Hiraide, M., Hommi, H., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Copper (II)-Humic Complexes with Indium Hydroxide, 7, 169-171, 1991.
32. Fujino, O., Determination of Ytterbium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation and Solvent Extraction, *Anal.Sci.*, 7, 889-892, 1991.
33. Eltayeb, M.A.H., Van Grieken, R.E., Coprecipitation with Aluminium Hydroxide and X-Ray Fluorescence Determination of Trace Metals in Water, *Anal. Chim. Acta*, 268, 177-183, 1992.
34. 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.



35. Jianbo, S., et al., Determination of Trace Amounts of Germanium by Flow Injection Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with On-line Coprecipitation, *Talanta*, 56, 711-716, 2002.
36. Sahin U, et al., 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
37. Saraçoğlu, S., Soylak, M. , Elçi, L., Separation/Preconcentration of Trace Heavy Metals in Urine, Sediment and Dialysis Concentrates by Coprecipitation with Samarium Hydroxide for Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 59, 287-293, 2003.
38. Soylak, M., et al., Coprecipitation of Heavy Metals with Erbium Hydroxide for their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *Talanta*, 66, 1098-1102, 2005.
39. 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.
40. Doner, G., Ege, A., Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta*, 547, 14-17, 2005.
41. Merritt, W., Settle, D., *Instrumental Methods of Analysis*, p.129-138, International Student Edition, New York, 1981.
42. Yıldız, A., Genç, Ö., *Enstrümantal Analiz*, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1993).
43. Gündüz, T., *İnstrümantal Analiz*, s.317-332, Bilge Yayıncılık , Ankara, 1990
44. Kunç, Ş., *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler*, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12, 1994.
45. Ebden, L., *An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, s. 42-57, Hayden, London, 1982.
46. Aydın, Z., *Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardişik Ekstraksiyon Yöntemi (BCR) Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
47. Inczedy, J., *Analytical Applications of Complex Equilibria*, pp.321-322, 369-374, New York, 1976.

48. <http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html>

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Gökhan ÖNAL  
Baba Adı : Doğan  
Anne Adı : Salime  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Tarihi : 23.06.1981

İlk öğremini Yozgat Erdoğan Akdağ İlkokulunda, orta öğrenimini Yozgat Erdoğan Akdağ Ortaokulunda ve lise öğrenimini ise Yozgat İstiklal Lisesinde tamamladı. 1998 Yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü 2002 bahar döneminde bitirdi. 2003 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

**İletişim Bilgileri :**

Adres : Erciyes Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, KAYSERİ

Tel : (0352) 437 49 37 / 33606  
e-posta : yuropyum@yahoo.com