

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

**BAKIR(II) İYONUNUN
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU -AAS KOMBİNASYONU
İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Ömer ERCAN**

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

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2008
KAYSERİ**

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

**BAKIR(II) İYONUNUN
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU-AAS KOMBİNASYONU
İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Ömer ERCAN**

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

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2008
KAYSERİ**

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Ömer ERCAN** tarafından hazırlanan: **“Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu İle Tayini”** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.... / / 2008

JÜRİ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç. Dr. İbrahim NARİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Beril ANILANMERT

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Meral AŞÇIOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Değerli Hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bana manevi yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dekan Yardımcısı Doç. Dr. İbrahim NARİN hocama teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar çalışmalarımında her türlü desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan değerli hocalarım Arş. Gör. Zeki AYDIN ve Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında her konuda destek olan, yardımlarını esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Ali DURAN'a, değerli arkadaşlarım Yunus Emre ÜNSAL, Mehmet ŞARLI ve Ebru ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Ve her zaman her durumda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürler.

BAKIR(II) İYONUNUN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU-AAS KOMBİNASYONU İLE TAYİNİ

ÖZET

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi modern enstrümental tekniklerle metal iyonlarının tayinleri genellikle matriksten etkilenir. Bu tayinlerde diğer bir sorun da düşük metal derişim düzeyleridir. İyon değiştirme, birlikte çöktürme, elektroanalitik teknikler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi zenginleştirme ve ayırma metotları bu sorunların giderilmesi için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu da bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon, Silikajel ve Amberlite XAD reçineleri gibi adsorbanlar katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Yeni katı fazların kullanımı Analitik Kimya'da önemli bir uygulama alanıdır.

Bu çalışmada, bakır(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) iyonları çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak bazı su örneklerinden ayrılmış ve zenginleştirilmiştir. Metal iyonları kolonda çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra pH 7,0'de 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi ve kantitatif olarak adsorpsiyon sağlandı. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, elüent tipi, örnek hacmi, elüent ve çözelti akış hızları ve matriks iyonları gibi analitik parametrelerin yonteme etkisi araştırılmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde bakır(II) için gözlenebilme sınırı 1,46 µg/L olarak bulunmuştur. Metod içme sularında bakırın tayinine uygulandı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Katı Faz Ekstraksiyonu, Eser metaller, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

DETERMINATION OF COPPER(II) ION USING SOLID PHASE EXTRACTION-AAS COMBINATION

ABSTRACT

The determination of metal ions by various modern instrumental techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) etc. are generally affected by matrix. In these determinations, another problem is low concentration level of trace heavy metal ions. Preconcentration and separation methods such as ion-exchange, co-precipitation, electroanalytical techniques, liquid-liquid extraction etc. are used to eliminate matrix and low metal level problems. The solid phase extraction approach has common usage in these studies. Various sorbents including activated carbon, silica gel and Amberlite XAD resins are used for solid phase extraction of trace metals. The usage of new solid phases for extraction is an important application field of analytical chemistry.

In this study, a solid phase extraction method for preconcentration of copper(II) ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations has been investigated. A procedure for the preconcentration and separation of copper(II) ions from some water samples using a column filled with multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) has been presented in this work. Adsorption is achieved quantitatively on MWNTs at pH 7.0, then metal retained on the column were quantitatively eluted with 2,0 M HNO₃. Flame Atomic Absorption Spectrometry is used for the determinations. For optimization of the method, the effects of some analytical parameters including pH of the solution, eluent type, sample volume, flow rates of solution and eluent, matrix ions etc. were investigated. The detection limit for copper(II) was found as 1,46 µg/L. The method was applied to the determination of copper in drinking water samples and reproducible results were obtained.

Keywords: Extraction, Solid Phase Extraction, Trace metals, Atomic Absorption Spectrometry.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇ KAPAK	I
KABUL VE ONAY SAYFASI	II
TEŞEKKÜR	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLO LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	4
2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ	8
2.3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	8
2.4. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR	12
2.4.1. Kirlilik	12
2.4.2. Örnek Miktarı	12
2.4.3. Eser Element Kaybı	12
2.4.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız	13
2.5. KATI FAZ EKSTARKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRME	13
2.5.1. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri	15
2.6. KARBON NANOTÜPLER VE ÖZELLİKLERİ	16
2.6.1. Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi	17
2.6.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri	18
2.6.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri	21
2.6.4. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları	22
2.7. BAKIRIN ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ	24
2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	27
2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları	28

	<u>Sayfa no</u>
2.8.1.1. Işık Kaynakları	29
2.8.1.2. Atomlaştırıcılar.....	32
2.8.1.3. Monokromatör.....	35
2.8.1.4. Alıcı.....	35
2.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	36
2.8.3. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	38
2.8.4. AAS İle Analiz	40
2.8.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini.....	42
2.9. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ.....	42
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	45
3.1. GEREÇ.....	45
3.1.1.Kullanılan Cihazlar.....	45
3.1.2.Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı	46
3.2.YÖNTEM.....	48
3.2.1.Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	48
3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu	49
3.2.3. pH Etkisi	49
3.2.4. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi	50
3.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	50
3.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi	50
3.2.7. Örnek Hacminin Etkisi.....	50
3.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi.....	51
3.2.9. Gözlenebilme Sınırının Belirlenmesi	51
3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Bakır(II) İyonlarının Geri Kazanılması.....	51
3.2.11. Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Bakır(II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini.....	51
3.2.12. Standart Referans Madde (Humber River Sediment HR-1) Analizi.....	52
4. BULGULAR	53
4.1. ANALİTİN KOLONDA TUTUNMASINA pH'NİN ETKİSİ.....	53
4.2. ELÜENT TÜRÜ VE DERİŞİMİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ.....	54
4.3.ÖRNEK AKIŞ HIZININ ETKİSİ	55
4.4. ELÜENT AKIŞ HIZININ ETKİSİ.....	56
4.5.ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ	56
4.6.MATRİKS İYONLARININ ETKİSİ.....	57

VIII

4.7. GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ.....	58
4.8. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDE ANALİTİN GERİ KAZANILMA DEĞERLERİ ..	58
4.9. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANMASI.....	59
4.9. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANMASI.....	58
4.10.STANDART REFERANS MADDEYE YÖNTEMİN UYGULANMASI.....	60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	61
6. KAYNAKLAR.....	65

ÖZGEÇMİŞ

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1. AAS’de Kullanılan Bazı Yakıcı -Yanııcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri ..	34
Tablo 3.1. Bakır Standartlarının Derişimleri.....	48
Tablo 4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi	58
Tablo 4.2. Çeşme Suyunda Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması.....	59
Tablo 4.3. Maden Suyunda Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması.....	59
Tablo 4.4. Doğal Sularda Doğrudan Tayin Yöntemi.....	60
Tablo 4.5. Standart Referans Madde Analiz Sonuçları	60

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1. Katı Faz Özütlemesinde Kullanılan Adsorbanlar	14
Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları	15
Şekil 2.3. Nanotüp'te Karbon Atom Ağı.....	17
Şekil 2.4. Çeşitli Şekil ve Boyutta Delikli, Kaba ve Küresel Çok Katmanlı Nanotüpler	19
Şekil 2.5. Tek Katmanlı Nanotüpler.....	19
Şekil 2.6. Grafit Yüzeyinin Katlanması	20
Şekil 2.7. Çok Duvarlı Nanotüp.....	20
Şekil 2.8. Tek Duvarlı Nanotüp	20
Şekil 2.9. Tek Katmanlı Karbon Nanotüp Çeşitleri.....	21
Şekil 2.10. AAS'nin Blok Şeması	29
Şekil 2.11. Oyuk Katot Lambası.....	30
Şekil 2.12. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL)	32
Şekil 2.13. Bir Laminer Akışlı Bekin Şeması.....	33
Şekil 2.14. Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....	39
Şekil 2.15. Magnetik Alanda Hatların Yarılması	40
Şekil 4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi	54
Şekil 4.2. Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Türü ve Elüent Derişiminin Etkisi	55
Şekil 4.3. Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi	56
Şekil 4.4. Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi	57

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
ΔI	: Çıkan ışın şiddeti ile giren ışın şiddeti arasındaki fark
ΔC	: Konsantrasyonlar arasındaki fark
BSS	: Bağlı Standart Sapma
GS	: Gözlenebilme Sınırı
TS	: Tayin Sınırı
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
TKNT	: Tek Katmanlı Nanotüp
ÇKNT	: Çok Katmanlı Nanotüp
TKKN	: Tek Katmanlı Karbon Nanotüp
ÇKKN	: Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
OKL	: Oyuk Katot Lambası
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
ppm	: mg/L Düzeyinde Derişim
ppb	: $\mu\text{g/L}$ Düzeyinde Derişim

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstrinin ve teknolojinin hızlı gelişimi eser element analizlerinin önemini artırmıştır. Eser metal analizleri kimyada önemli olduğu kadar, biyoloji, tıp, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir. Toprak, atmosfer, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamdaki eser elementler kimyasal çalışmalarla analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik, sağlık bilimi ve endüstride çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, magnetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklerinde de büyük öneme sahiptir.

Eser element terimi, mg/L ya da µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser terimi, çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Genel olarak % 10^{-2} – 10^{-6} aralığına eser, % 10^{-6} 'dan daha küçük analitik derişimlerine ultra eser denilmektedir. Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, buldukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz 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 element tayinine etki etmiyorsa ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente değişen birçok problem vardır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan 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 ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözeltide yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir.

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir. Eser metal iyonları için kullanılan ayırma-önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, misel sistem ekstraksiyonu gibi eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan ayırma-önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır.

Bağıl olarak daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sunması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygındır. Üstelik akışa enjeksiyonlu sistemlerle katı faz ekstraksiyonunun daha kolay kombine edilebilmesi diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, Amborsorb 563 ve 572 reçineleri, Silikajel, C-18, C-60, C-70 gibi bir çok adsorban kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, safsızlık içermemeleri, poröz özellik göstermeleri gibi özellikler sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında katı faz üzerinde tutulan analitler uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir.

Eser analizde önemli bir araştırma alanı, katı faz ekstraksiyonunda kullanılan yeni adsorban maddelerin kullanılabilme alanlarının araştırılmasıdır. Bu konuyla ilgili olarak son yıllarda özellikle Karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanılması dikkat çekmektedir.

Çalışmamızda, “Çok Duvarlı Karbon Nanotüp”ü kolon dolgu maddesi olarak kullanarak, sulu çözeltilerde eser düzeyde bulunan bakırın alevli AAS ile tayini için bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için pH'nın, elüent türü ve derişiminin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelendi. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı belirlendi. Geliştirilen yöntem; optimum şartlarda musluk suyu, maden suyu örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans maddeye uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması 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. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Metaller enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Eser elementler proteinler ve nükleik asitlerin sentezinde de görev alırlar. Eser elementler canlı organizmalar için oldukça önemlidir. Yaklaşık 50'ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir ve bu miktar ise yaklaşık olarak 10 grama kadar çıkabilmektedir. 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.

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. mg veya μ g düzeyindeki eser elementler, buldukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında çok küçük derişimlerde (1-3).

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel 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. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemle göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır (3,4):

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması (6–10).

Deneysel çalışmalar sonucu alınan sayısal değerler, yapılan deneyin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirleyecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel çalışmalarda karşımıza çıkan kavramlar şu şekilde tanımlanabilir:

Doğruluk: Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğin bir ölçüsüdür. Fakat gerçek değer genellikle bilinmediğinden sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı $|x_i - x_t|$ verir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas alınmalıdır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşımaktadır.

Tekrarlanabilirlik: Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliği olarak tanımlanır. En sık kullanılan ölçüsü bağıl standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısıdır.

Kesinlik: Sonuçların tekrarlanabilirliğini ifade etmektedir. Tamamıyla aynı yolla yapılan iki ya da daha çok ölçümün sayısal değerlerinin uyumu şeklinde tanımlanabilir. Tekrarlanabilirlik, analitik işlemlerin farklı aşamaları içinde istenebilir. Verilerin kesinliğinin belirtilmesinde birçok yöntem vardır. Bunlar ortalamadan sapma, ortalamadan bağıl sapma, aralık ve standart sapmadır.

Duyarlık: Derişime karşı sinyalin (I) değişimi, yani eğim ($\Delta I/\Delta C$) duyarlık olarak tanımlanır.

Tayin sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır TS değeri gözlenebilme sınırının bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az TS kadar bir derişim gereklidir.

Dinamik aralık: Sinyal derişim ilişkisinin doğrusal davranışı, genel olarak yüksek derişimlerde değişir, duyarlık azalır ve çalışma grafiği eğri bir yapı kazanır, lineer olan kalibrasyon eğrisinde sapmalar başlar. Çoğu yöntem için TS ile eğrilmenin başladığı noktanın arası, çalışma aralığı veya dinamik aralık olarak tanımlanır. Dinamik aralığın çok geniş olması eser, minör ve majör elementlerin çok elementli bir sistemde aynı anda tayin edilebileceklerini gösterir. Dar bir dinamik aralık ise türlü element

derişimlerinin farklı oranlarda seyreltilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

Gözlenebilme sınırı: Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan T-testi ile belirlenebilir. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise kör ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belirli bir değerde köre göre önemli bir fark yapar ve T-testi ile belirlenen bu derişim değerine, gözlenebilme sınırı (GS) adı verilir. Derişim (C_L) veya miktar (q_L) olarak gösterilen gözlenebilme sınırı gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan X_L 'den türetilir. X_L değeri ise (11):

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte X_{bl} ve S_{bl} sırası ile kör ölçümlerin ortalaması ve standart sapmasıdır. k ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür. ($k=3$). Gözlenebilme sınırı, bu X_L değerine karşılık gelen derişim olarak analitik eğriden elde edilir.

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup "matriks etkisi" adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemlere göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır (6–10):

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

2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ

Zenginleştirme yöntemleri ile eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisinde alınır ve dolayısıyla deriştirilir (4,5).

Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

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

Eser element analizinde, özellikle birinci uygulama çok fazla 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 alınmasıyla ortamdaki gelebilecek girişimler de giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden, örneğin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matriks içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçicilik artar (5).

2.3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilir sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı- sıvı, sıvı- sıvı, sıvı- gaz ve katı- gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması söz konusudur.

1. **Makro – Mikro Ayırma:** Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
2. **Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
3. **Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır(8, 9, 10,12).

Eser element analizinde, özellikle ikinci uygulama sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar; 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 matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar (9).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R % 100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Ayırma faktörü aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı.

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı.

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü (7,10).

Eser element analizi için yaygın olarak kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir (13).

Özütleme: Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözeltilerinin 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. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdaki 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.

İyon Değiştirme: Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent 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 seğimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır.

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 yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

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), de 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.

Birlikte Çöktürme: Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsetme, 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.

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 ppm (1mg/L)'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktardaki çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan 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.

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 elüsyon 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. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlite türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır (14,15).

2.4. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

2.4.1. Kirlilik

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Kirliliği belirleyebilmek için örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

2.4.2. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu sıvı örnek için genelde 10–1000 mL'dir.

2.4.3. Eser Element Kaybı

Zenginleştirme esnasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelebilen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma, çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli

adsorpsiyon sonucu oluşabilir. Bu faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

2.4.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniği daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durumda hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktifin kullanılması ise kirlilik riskini artırır. Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır (6,10).

2.5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (ADSORPSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRME)

Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır.

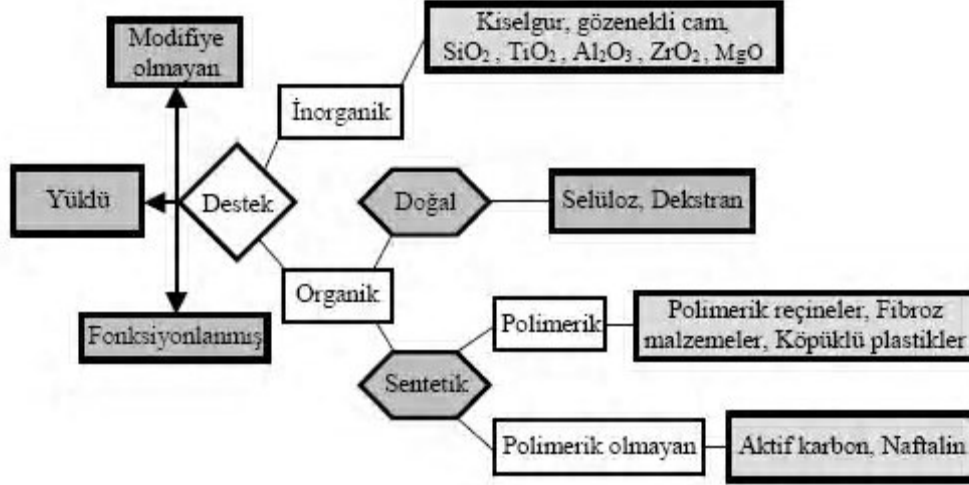
Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir.

Kromatografi, kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süperkritik akışkan olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş, kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar.

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözülden çözüneneye ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir (16).

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin basında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne

sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Yukarıda anlatılanlar Şekil 2.1’de (17) özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Katı Faz Özütlemesinde Kullanılan Adsorbanlar

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

Katı faz özütlemesinin temeli sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasına dayanır. Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile karşılaştırıldığında daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması gibi bazı avantajlara sahiptir.

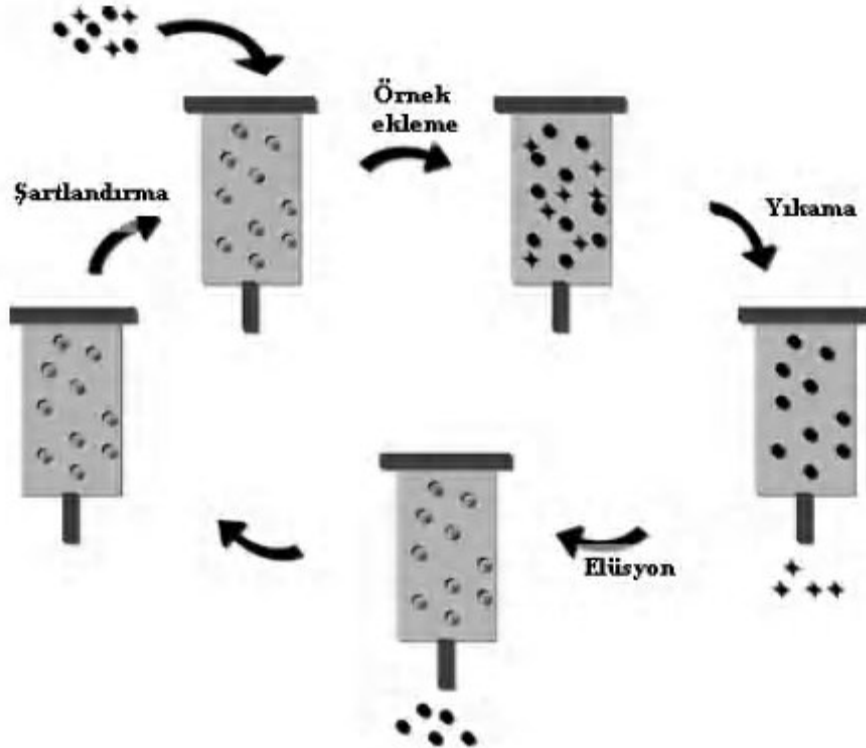
Prensip olarak sıvı-sıvı özütlemesine benzer olan katı faz özütlemede fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasında etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem, genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş ya da diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü kullanılarak elüe edilir. Katı faz özütlemenin ilk uygulamaları elli yıl önce yapılmıştır. 1970’lerin ortasına kadar sıvı-sıvı özütlemesine alternatif bir yöntem olarak gelişme göstermiş ve son on beş, yirmi yılda daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Katı faz özütlemesinde sıvı faz içerisindeki analitler bir katı faz üzerine alınır. Katı faz

ekstraksiyonu katı fazın sıvı örnekle karıştırılmasıyla yapılan çalkalama tekniği ya da küçük bir kolon içine yerleştirilen katı fazdan sıvı haldeki örneğin geçirilmesi ile yapılabildiği gibi bir filtre üzerine yerleştirilen katı fazdan numunenin geçirilmesiyle de uygulanabilir (18).

2.5.1. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca Şekil 2.2’de (12) gösterildiği gibi yapılır.



Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları

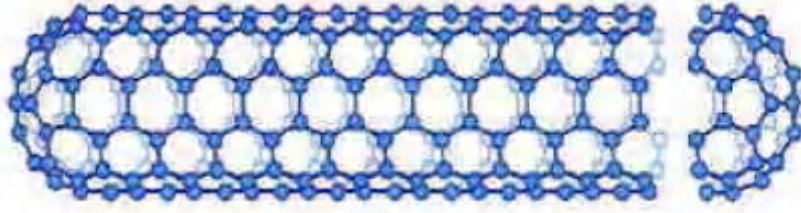
2.6. KARBON NANOTÜPLER VE ÖZELLİKLERİ

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nanoteknolojinin doğmasına yol açtı ve çağımızın en öncelikli konularından biri oldu. Nanoparçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle teknolojide çok büyük bir kullanım alanı sunmaktadırlar. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüplerdir (19).

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılarıdır. Nanotüpler ilk olarak tek boyutlu kuantum teller için prototip olarak düşünüldüğünden çok büyük bir ilgi çekmiştir. Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle özellikle dayanıklılığı nedeniyle potansiyel kullanım alanları çoğaldı. Örneğin, karbon nanotüpler nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılabilir.

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. S. Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuştur. Bulunduğu zamandan bu yana birçok araştırmacının kaynağı olmuştur. Bazı bilim adamları ise nanotüpleri Radushkevich ve Lukyanovich'in bulduğunu düşünmektedir. Bu iki Rus bilim adamı 1952'de Sovyet *Journal of Physical Chemistry* dergisinde 50 tane nanotüpün resmini yayınlamışlardır. Makale Rusça olduğu için ve yayınlanması Soğuk Savaş zamanına denk geldiği için makale diğer bilim adamları tarafından fark edilmemiştir (20,21).

İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir ve bu durum Şekil 2.3'te (19) görülmektedir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fulleren molekülünün yarısı ile kapanır. Tek-katmanlı (tek-duvarlı) nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok-katmanlı (çok-duvarlı) nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Birçok teorik çalışma ile tek-katmanlı nanotüplerin özellikleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli, 1970'lerde Fransa da Orleans Üniversitesinde doktora tez çalışmasının bir bölümü olarak, Morinobu Endo tarafından hazırlanmıştır (19).



Şekil 2.3. Nanotüp'te Karbon Atom Ağı

1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaştırma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir.

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde karbon nanotüplerin özelliklerinin araştırılmasına yol açtı. Gerçekten de araştırmacılar karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğunu bulmuşlardır (19).

2.6.1. Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Ark Deşarjı: Karbon nanotüpler ilk defa bu yöntemle üretildi. Fulleren oluşması beklenen 100 amperlik ark deşarjı sistemindeki grafit elektrot kurumları incelendiğinde, karbon nanotüp yapılarına rastlandı. İlk keşfedilen yöntem olduğundan olsa gerek, çok uzun süre bu yöntem kullanıldı.

İlk makroskopik üretim ise, yine aynı yöntemle NEC Fundamental Research Laboratory'de yapıldı.

Bu yöntemle, 50 mikron uzunluğa kadar hem tek katmanlı hem de çok katmanlı karbon nanotüpler üretilmektedir.

Sistem şöyledir: Nötr atmosferde grafitten yapılmış, birbirine çok yakın iki elektrot arasında doğru akım uygulanır. Voltaj elektrotlar arasındaki gazı indirgemeye yeterli olmaktadır ve sonuçta iki elektrot arasında yaklaşık 100 A'lık bir akım oluşmaktadır. Anottaki karbon atomları buharlaşmakta ve katodda birikmektedir. Katot incelendiğinde ise amorf karbon, grafit nanoparçacıkları, fulleren, çok katmanlı nanotüpler gözlemlenebilmektedir. Aynı sistemde tek katmanlı nanotüplerin eldesinde ise anotta geçiş meteline (Co, Ni, Fe) doyurulmuş grafit kullanılmaktadır.

Lazer İle Buharlaştırma: Bu yöntemde de karbon buharlaştırılarak tek katmanlı nanotüpler (TKNT) elde edilmektedir. İlk verimli tek katmanlı karbon nanotüp (TKNT) üretimi bu yöntem ile olmuştur. Anlatılan 3 metoddan en pahalısıdır.

Sistem şöyledir: Geçiş metalleri ile doyurulmuş grafit, 1200 derecede tutulan ve içinden argon akan bir ocağın içinde bulunan yüksek güçte bir lazerin (genelde Nd:YAG lazeri) ışınlarına maruz bırakılmaktadır. Oluşan nanotüpler ocağın diğer ucunda toplanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı yüksek sıcaklık gerektirmesidir.

Kimyasal Buhar Yoğunlaştırması: Bu yöntemde metal katalizör parçaları (Ni, Co, Fe) içeren bir substrat hazırlanır. Oluşacak nanotüplerin çapları bu metal parçaların büyüklüğüne bağlıdır. Substrat 700°C'ye kadar ısıtılır. Nanotüp oluşumunu başlatmak reaktörün içine amonyak, azot, hidrojen gazlarından biri ve karbon içeren asetilen, etilen, etanol, metan gibi gazlar verilir. Karbon içeren gazlar katalizör parçanın yüzeyinde parçalanır ve katalizörün yanına yapışır; sonuçta metal katalizör etrafında nanotüp büyür. Ticari nanotüplerin çoğu bu yolla üretilir.

Bu yöntemin diğerlerine göre avantajları:

1. İstenilen yerde nanotüp üretilebilir, diğerlerinde rastgele yerlerde oluşan nanotüpler toplanır.
2. Dikey olarak nanotüp oluşturulabilen tek sistemdir (20,21).

2.6.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri

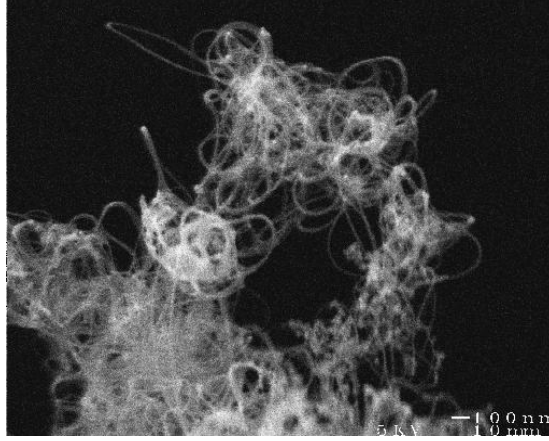
Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler

Nanotüpler grafit yüzeyinin katlanması ile oluşur. Bir kaç grafit yüzeyi üst üste konulup katlandığında, iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler (ÇKNT) denir.

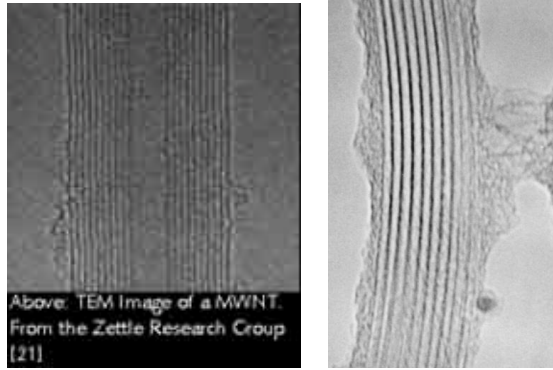
Bir tek grafit yüzeyini kıvrırarak ise tek katmanlı nanotüp (TKNT) elde edilir. TKNT'lerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır.

Şekil 2.9'da (19) görüldüğü gibi tek katmanlı karbon nanotüpler katlanış çeşidine göre; Zikzak, Koltuk, Kiral şekillerinde olabilir.

Çeşitli türdeki nanotüpler Şekil 2.4 ve 2.5'te verilmiştir (19).

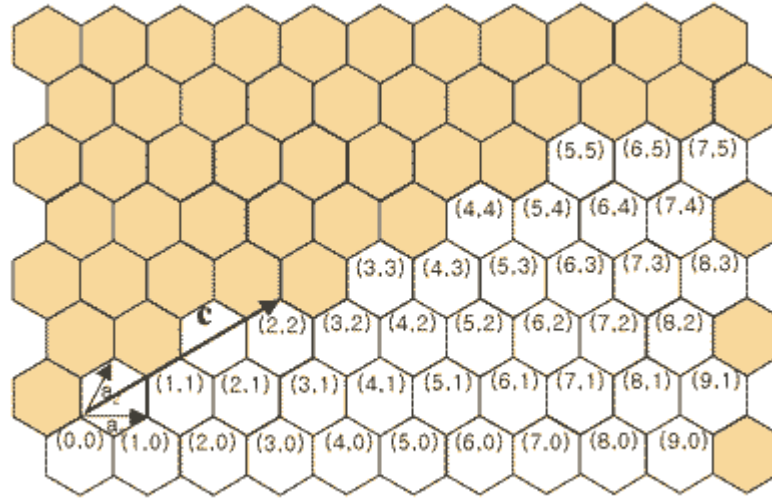


Şekil 2.4. Çeşitli Şekil ve Boyutta Delikli, Kaba ve Küresel Çok Katmanlı Nanotüpler.



Şekil 2.5. Tek Katmanlı Nanotüpler.

Şekil 2.6'da grafit yüzeyin katlanma şekli görülmektedir (21).



Şekil 2.6. Grafit Yüzeyinin Katlanması

Katlama olayı ile oluşan tek ve çok duvarlı nanotüplerin farklı bir şekli ise Şekil 2.7 ve 2.8’de görülmektedir.

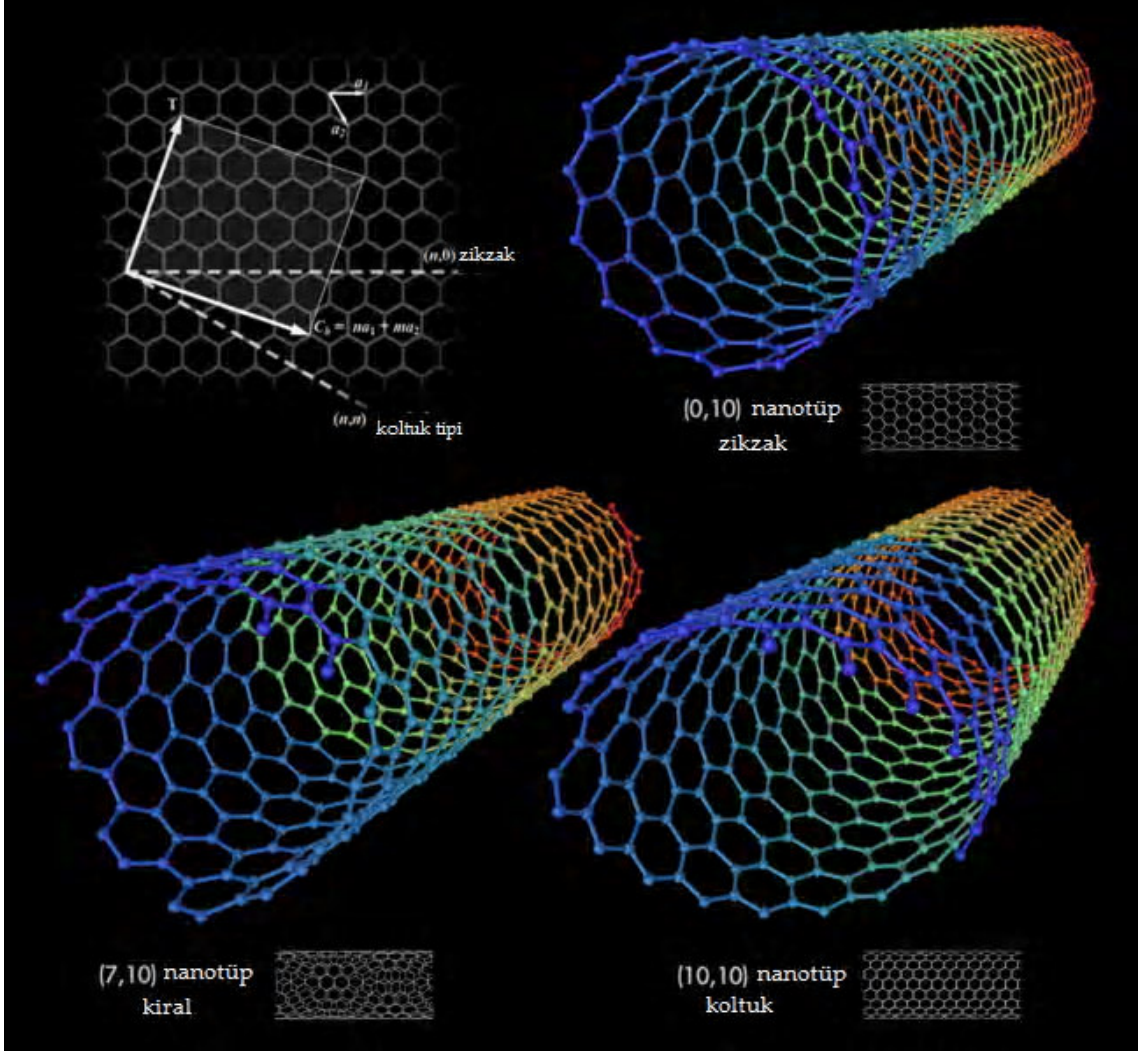


Şekil 2.7. Çok Duvarlı Nanotüp



Şekil 2.8. Tek Duvarlı Nanotüp

Şekil 2.9’da ise tek katmanlı üç tip nanotüp de görülmektedir (21).



Şekil 2.9. Tek Katmanlı Karbon Nanotüp Çeşitleri

2.6.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel

1. Bağ tipi polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünmezler.
2. Genellikle kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücüde çözünmezler.
3. TKKN'ler toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir.
4. Vakumda 1500 °C'ye, açık havada ise 750 °C'ye kadar kararlı halde durabilirler.
5. Yüzey alanı-hacim oranı yüksektir. (Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur)

Elektronik

Grafitin simetrik ve kendine has elektronik yapısı olduğu için, nanotüpün yapısı elektrik özelliklerini etkiler. (n,m) nanotüpünde eğer $n - m$ sayısı 3'ün katı ise nanotüp iletken, diğer durumlarda ise yarıiletken. O yüzden tüm koltuk nanotüpleri ($n=m$) metaliktir. (5,0), (6,4), (9,1), vb. yarıiletken.

Mekanik

1. Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir.
2. Sıkıştırıldıkları zaman, tekrar eski haline dönerler.
3. Aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur.
4. Gerilme direnci açısından en sert malzemelerdir. Sebebi ise karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır.
5. Aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.

Kinetik

ÇKKN'lerde içerideki nanotüp neredeyse sürtünme olmadan etrafında dönebilir. Bu özellikten en küçük motor yapımında faydalanılmıştır (21).

2.6.4. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Depolamada

Lityum atomlarının karbon nanotüplerde depolanabildiğinin bulunmasından sonra, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması düşünüldü. Yalnız bu geçişi engelleyen iki durum mevcuttur: birincisi TKKN'ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta, ikincisi yüksek miktarda lityum depolanamadığı için ağırlık açısından verim düşük olmaktadır. Böyle olmasına rağmen karbon anotlarına 20% düzeyine kadar karbon nanotüp eklendikten sonra, yük depolama kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. Onun için karbon nanotüpler lityum iyon pillerin yerini almada en kuvvetli adaydır. Karbon nanotüpler ayrıca hidrojen depolamada da kullanılmaktadır. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok grup karbon nanotüpler sayesinde hidrojen depolanmaya çalışılmaktadır ve şu ana kadar istenilen performansı sağlayan bir sistem üretilmemiştir. Gene de karbon nanotüpler hidrojen depolama için umut verici malzemelerdir (21,22).

Çevre Temizlemesinde

Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su, hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülmektedir (21,22).

Sensörlerde

Karbon nanotüpler çevredeki değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiği için, bir çok şirket nanotüplerden sensör üretmeye çalışmaktadır. Karbon nanotüpler belli çeşit gazlarla temasa geçtiklerinde iletkenleri değişmektedir. Eğer nanotüp belli bir antijenle birleşecek yapıda yapılırsa, mekanik rezonansındaki değişime göre nanotüpün bu antijeni tutup tutmadığı anlaşılabilir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına çok hassas bir sensör ile soba zehirlenmeleri azaltılabilir. Ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebilir (21,22).

Yapı malzemesi olarak

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) sivri ucu kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmektedir. Nanotüplerin yüzeyine atom bağlanmadığı için kompozit malzeme yapımı zordur. Diğer bir zorluk ise nanotüplerin çok güzel bir biçimde dizilememesidir. Son olarak ise karbon nanotüpler günümüzde çok pahalıdır (21,22).

Elektronikte

Bilim adamları karbon nanotüpten işlemci yapmak için uğraşmaktadırlar. Transistor, ekran, süper iletkenler, mıknatıs da uygulamaların içindedir (21,22).

Tıpta

Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Nanotüplerle ilaç taşınması yapılmak istenmektedir. En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir (21,22).

Uzay Çalışmalarında

Uzay çalışmaları hala maliyetlidir. Bilim adamları ise bunu azaltmak istemektedirler. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanmaktadır. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması düşünülmektedir. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp dünyanın dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için (örneğin çelik buna direnememektedir) nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabileceği düşünülmektedir. Uzay asansörü yapan ilk gruba NASA'nın 500.000 dolarlık ödül vaadi bulunmaktadır.

Nanotüplerin kullanıldığı diğer alanlar: tekstil, askeriye, köprülerin çelik halatları (bir parmak kalınlığındaki karbon nanotüpün, şimdiki kalın çelik halatların yerini alacağı düşünülmektedir) ve spor malzemeleridir (tenis raketi) (21,22).

Eser analizde önemli bir araştırma alanı da, yeni zenginleştirme yöntemlerinin ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yeni adsorbanların geliştirilmesidir. Karbon nanotüplerin bu geniş kullanım alanlarına sahip olması, araştırmacıları nanotüplerin özellikle geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı katı faz ekstraksiyonunda yeni nesil adsorbanlar olarak kullanmaya yöneltmiştir.

2. 7. BAKIRIN ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ

Bakır çok yaygın bir maddedir ve doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Örneğin endüstride ve tarımda kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır (23).

Bakır, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için yaşamsal önemi eser elementlerin ilk sıralarında yer alır. Biyolojik önemi demire yakındır. Bitkiler fotosentez ve oksidatif solunum için, hayvanlar ise oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için bakıra ihtiyaç duyarlar. Bakır içeren hemosiyanin birçok ilkel deniz canlısına kanın rengini verir. Az miktarda bakır özellikle bakır-protein bileşikleri şeklinde enzim etkisini yükseltir. Enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır. Süper oksidismutaz, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirozinaz dopamin B hidroksilaz, seruloplasmin, S-amino levulinat dehidrataz gibi enzimlerin bileşimidir.

Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın

absorbsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir eser elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür bir maruz kalmayı yaşamaktadırlar. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur (23,24).

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır.

Bitkiler ve hayvanlara etkisi çok değişiktir. Örnek olarak bakır klorürden hazırlanan "Bordo Bulamacı" yosun ve mantarları öldürürken ve bazı bakterilere karşı mücadelede kullanılırken, gelişmiş bitkilere bir zarar vermez. Doğal toprak, yapısına göre ton başına 0,5-80 g arası bakır içerir. En az kumda en çok da verimli humuslu toprakta bulunur. Deniz suları 5-34 mg/L bakır içerir. Bu miktar deniz derinliklerinde artabilir. Bakır eksikliği sadece kötü ve az beslenmede görülür. Wilson ve Menkers hastalığında ise bakır metabolizması zarar görür. Yeni doğanlar karaciğerlerinde metalloenzim şeklinde depolanmış bakırla yaşama başlarlar. Anne sütü yerine inek sütü ile beslenmede bakır seviyesi düşer. Ayrıca askorbik asit ve molibden bakır emilişini azalttığı için bu maddeler alındığında da bakır eksikliği görülür (23-25).

Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekânın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır. Böyle bir şey olup olmadığı gelecek araştırmalar için konu olmalıdır. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin

hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır bırakma ile karakterize edilmektedir.

Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağı için kan formülü bozulur, anemi görülür. Ayrıca bağ dokusu hasarıyla osteoporoz olur, saç ve deride renk kaybı gözlenir. Başta karaciğer olmak üzere sakatat, balıklar ve deniz ürünleri bakırca zengindir (25).

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1–2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7–5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3–19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (24).

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için MAK ve TLV değerleri 1 mg/m³'dür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (24).

Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebzelerde yeterli bakır içerir. Ev ve besi hayvanlarında bakır eksikliğinde büyümeleri yavaşlar. Kusturucu olarak yüksek miktarda bakır alınırca öldürücü olur. Bu durumda tiksintili bir tadı, kusma, ishal izler. Kanlı idrar ve koma durumu hatta 24 saat içinde ölüm olur. Ayrıca kan diyalizi yaptıranların eser bakırdan bile korunması gerekir. Kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. İçme sularında 0,05–1,5 mg/L WHO'nda belirlendiği sınır değeri olup, bazı ülkelerde sınırlama yoktur. Tozlu havada sınır değer 1 mg/m³ olup, normal havada 0,2 mg/m³ dür (23-25).

2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_1 , temel düzeydeki atom sayısına, N_0 , oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$N_1/N_0 = A^{(-\Delta E / kT)}$$

Burada A, belirli bir sistem için uyarılma durumuna ilişkin her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayılarının oranı (P_1/P_0) olarak ifade edilen bir sabit, E: uyarılma enerjisi, k: Boltzman sabiti, T: mutlak sıcaklıktır. Eşitliğe göre artan sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı artar. Atomik absorpsiyonda temel düzeydeki atomların sayısının fazla olması istendiğinden N_1/N_0 oranının küçük olması gerekir. 3000 K den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (Hat spektrumu) ibarettir.

Günümüzde 70'in üzerinde elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. 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'in çalışmalarından sonra başlamıştır. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'ına varan oranda kullanılabilir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanılması kolay teknikler olarak bilinmektedir (8).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki

molekül şekli ile ilgilenmez. Örneğin, bir su örneğindeki toplam sodyum tayininde bu sodyumun hangi molekül şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem çok duyarlıdır. Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışığa şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışığa şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır ve $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir (26,27).

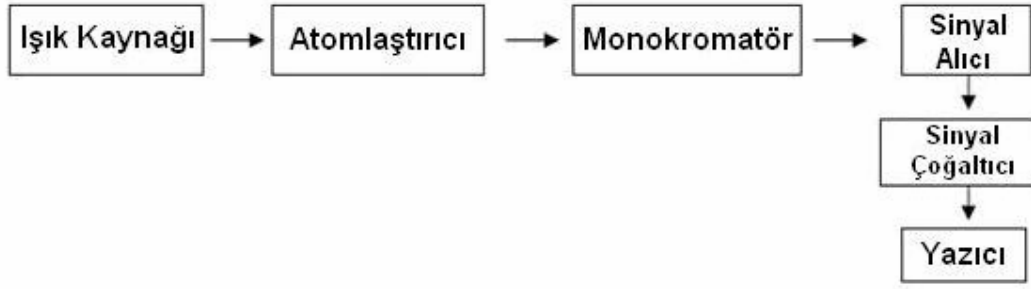
Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir (14, 28, 29).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı pek çok cihaza nazaran daha kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (30).

2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analiz elementinin ışınını yayan ışın kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ile elektronik devrelerdir. AAS'nin blok şeması ve şematik görünümü Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. AAS'nin Blok Şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorpsiyon ölçülür (31,32).

2.8.1.1. Işık Kaynakları

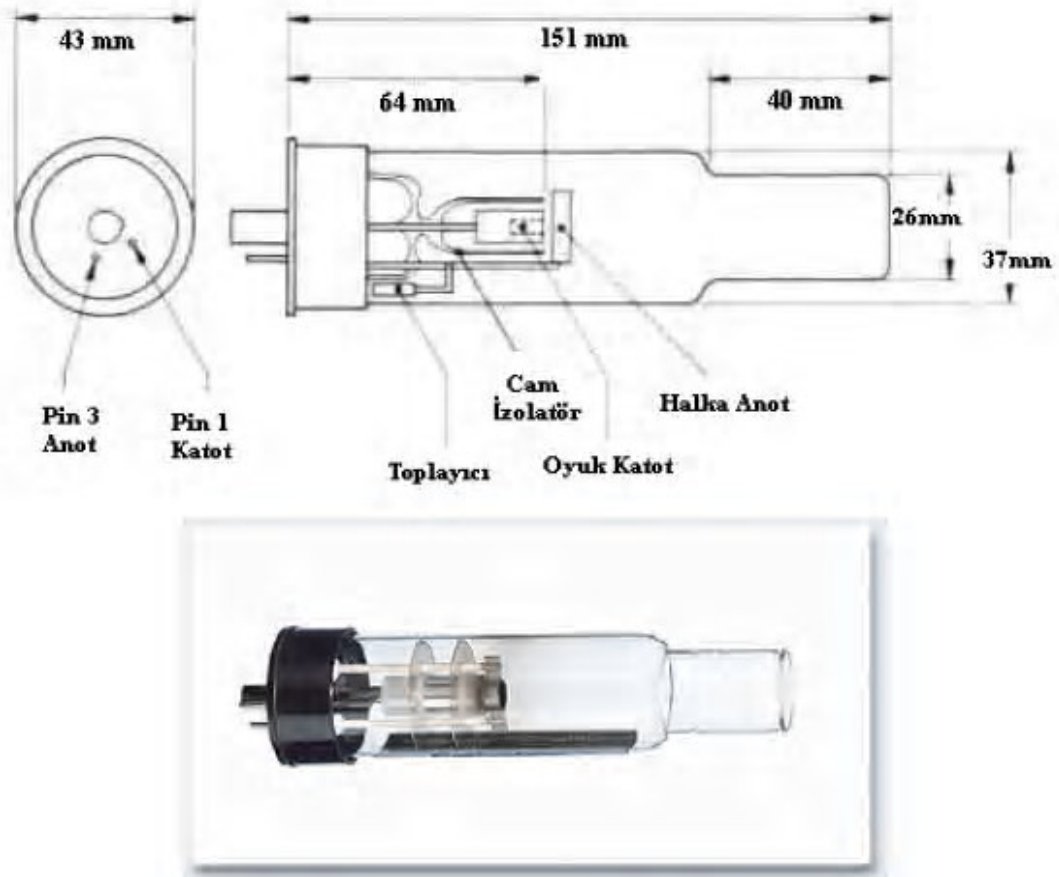
Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ \AA}$ genişliğinde). Bu hatlar sürekli ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır (33).

Oyuk Katot Lambaları

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindirik şeklide bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır (Şekil 2.11) Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal

atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur.

Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırır (26).



Şekil 2.11. Oyuk Katot Lambası

Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir (34).

Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışmalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

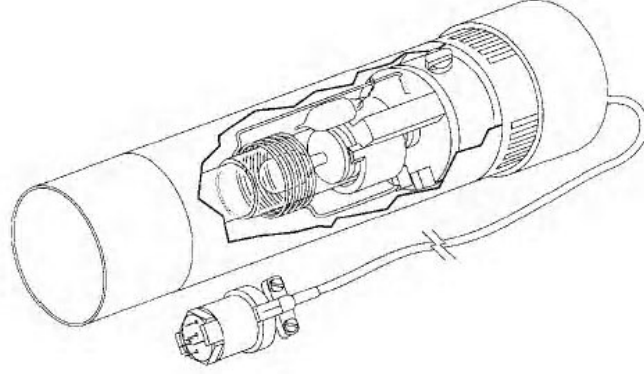
Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarından ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve

kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir (26,29).



Şekil 2.12. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL)

2.8.1.2. Atomlaştırıcılar

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

Alevli Atomlaştırıcılar

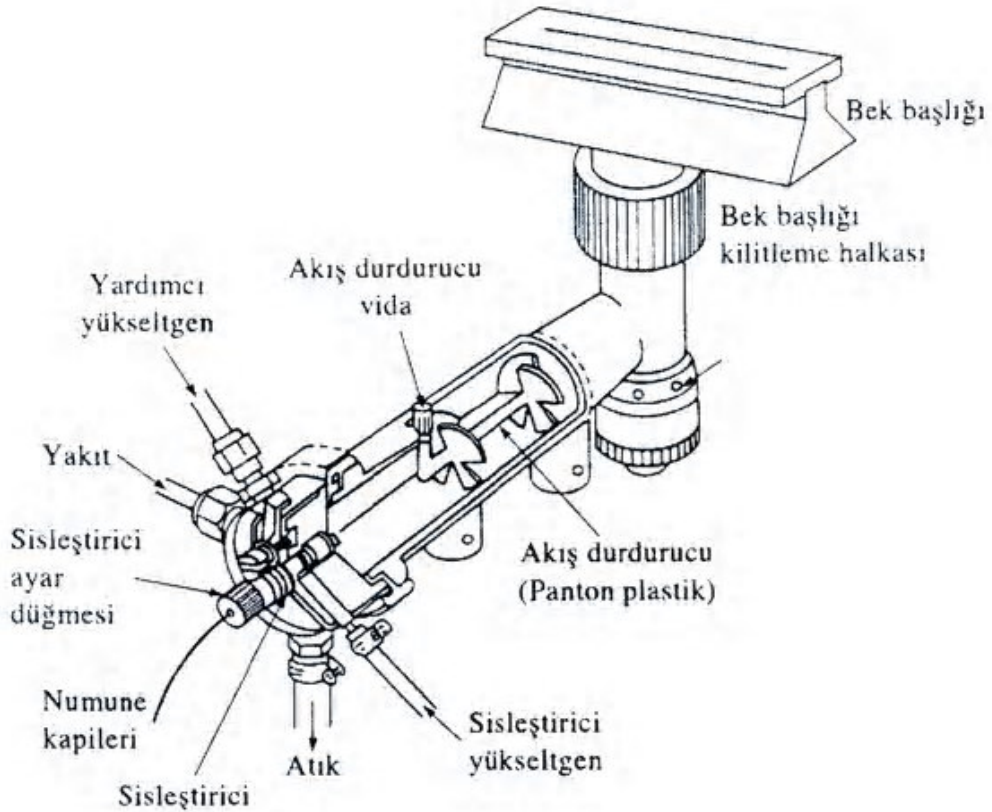
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir (14, 26, 28, 35).

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

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile

püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır (26, 27, 33, 36, 37).

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 2.13'de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirci kullanılan, tipik ticari laminer akışlı bek diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır. Laminer akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir.



Şekil 2.13. Bir Laminer Akışlı Bek

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 2.1'de verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için

düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 2.1. AAS'de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal gaz	Hava	1800

Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır (26, 27, 33, 36, 37).

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200 – 700 °C).

3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur (1800–2500°C).
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar:

- a) Çok küçük örnek hacimleri (5,0–50,0 µL) ile çalışabilme imkânı sağlar.
- b) Bunlarla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.
- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık aleve oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.
- e) Elektrotermal atomlaştırıcılarda, bir küçük kayıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.
- f) Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.

2.8.1.3. Monokromatör

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

2.8.1.4. Alıcı

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere alıcı (dedektör) denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

2.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder (26, 36).

Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşigi olduğu gibi metal-ametal bileşigi de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşığıdaki yöntemler uygulanabilir.

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

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez.

Fiziksel Girişimler

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

İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbansdan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

Spektral Girişimler

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

Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde baslıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

2.8.3. Zemin Düzeltme Teknikleri

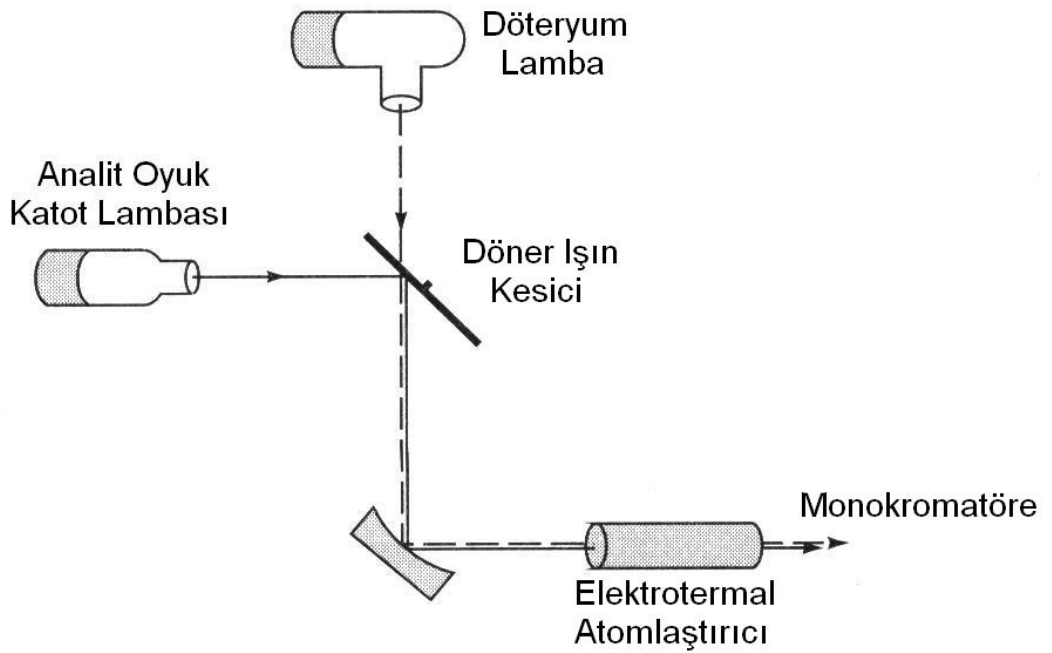
Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birinci analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbansları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorbansı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

Çift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de $D_2 + OKL$ ışınını devreye sokmaktadır (Şekil 2.14).

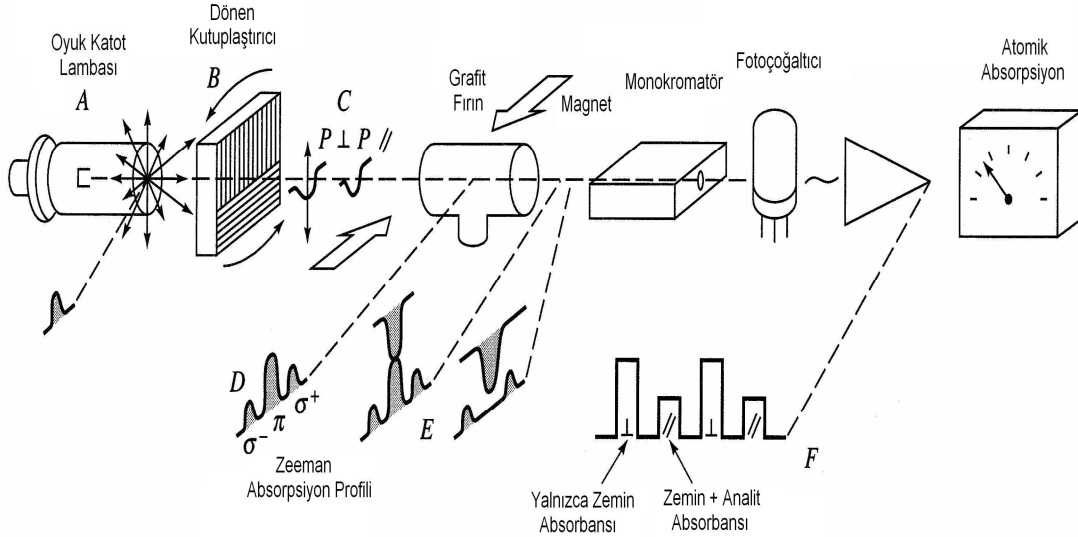


Şekil 2.14. Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Zeeman Yöntemi

Zeeman yöntemi, bir manyetik alanın uygulanması ile atomik enerji düzeylerinin yarılması olayıdır. Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri olup π 'nin iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 mm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nın önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizör yerleştirilirse, belirli periyotlarda atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar ard arda gönderilir.

Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ^- -bileşeni ile etkileşerek absorbanans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbanansları toplamı, σ^- -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbanansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Magnetik Alanda Hatların Yarılması

Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yayılır ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbanansı ve zemin absorbanansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbanansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbanansıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak ta bilinir.

2.8.4. AAS ile Analiz

Atomik absorpsiyon yöntemi genellikle çözeltilerin ilgilenilen elementin optimum çalışma aralığında standart çözeltilerle karşılaştırılarak değerlendirilmesidir. Toprak, hayvansal dokular, bitkiler, petrol ürünleri ve mineraller, doğrudan genel çözücülerde çözünmez ve bu yüzden atomlaşma için hazır formdaki analit çözeltisi elde etmek için çoğu zaman yoğun ön işlemler gerekir.

Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin 'esas matriks bileşeni' cinsinden birbirine uyandırılması gereklidir. Matriks bileşeni cinsinden standart ve örneklerin birbirine uyumlu olması, çözeltilerin özelliklerini uyumlu yapmak açısından gereklidir.

Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişmeler, örneklere uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirir. Bazen örneği seyrelterek ve yeterli duyarlılığı sağlamak için skala genişletilmesi yöntemini kullanarak da bu etkileri uzaklaştırmak mümkündür. Bununla beraber, standart ve örnekler arasında yeterince uyum sağlanamadığı zaman 'standart ekleme yöntemi' kullanılır. İncelenen çözeltiden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde örnek alınır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen çeşitli miktarlarda çalışılan element eklenir. Çözeltilerin analizleri yapılır ve orijinal örneğe eklenen element miktarına karşı ölçülen absorpsiyon değerine ekstrapole edilir ve derişim eksenini kestiği noktada orijinal örnekteki element derişimi olarak alınır.

Eklenen miktar o şekilde olmalıdır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orijinal örnek sinyalinin yaklaşık iki katı olmalıdır. Yöntemin aksak noktaları vardır. Işık saçılma etkisinden veya spesifik olmayan moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkan hatalar bu yöntemin kullanılması ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek maddelerin az miktarda bulunması bile hata oluşturabilir. Böyle durumlarda özütleme, elektrolizle toplama, hidrüre çevirme ve soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle matriksten etkilenen element içinde bulunduğu ortamdan ayrılarak analizi yapılmalıdır. Bu ön işlemlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Matriks ayrılması ve bozucu etkilerin önlenmesi,
- b) Eser madde derişimini arttırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin arttırılması,
- c) Büyük örnek miktarları ile çalışılarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi,
- d) Çalışma eğrisinde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğun arttırılması.

Bu ön işlemlerden hangisinin seçileceği tayin elementinin cinsine ve içinde bulunduğu ortama bağlıdır (7, 10).

2.8.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalgaboylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, tayin edilecek bileşenin 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.

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 absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

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 çözeltilerin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

2.9. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ

Kimura ve Kawanami, yüksek saflıktaki kobalt ve nikel metalleri ve bunların nitrat tuzlarında safsızlık olarak bulunan Ag^+ ve Bi^{3+} iyonlarını amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleksleri şeklinde aktif karbon üzerinde zenginleştirmiş ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Metalleri 0,05 mg APDC varlığında pH 3,5-4,5 aralığında kantitatif olarak geri kazanmışlardır. Tayinlerde 10 g metal ve 50 g nitrat tuzları kullanılarak elde edilen gözlenebilir sınırları sırasıyla 0,002-0,035 $\mu\text{g/mL}$ Ag ve 0,04 $\mu\text{g/mL}$ Bi, 0,00033-0,0004 $\mu\text{g/mL}$ Ag ve 0,004-0,005 $\mu\text{g/mL}$ Bi olarak bulmuşlardır (38).

Soylak ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, bakır, demir, kurşun, kadmiyum, kobalt ve nikelin katı faz olarak Amberlite XAD-4 ve şelat yapıcı olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile pH 6,0'da zenginleştirilmesi çalışılmış ve elüent olarak 10,0 mL asetonunda 1,0 M HNO₃ kullanılmıştır ve diyaliz örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir (39).

Soylak ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada Amberlite XAD-8 dolgulu kolon yardımıyla molibden tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Mo(V)-tiyosiyanat kompleksi reçine üzerinde kuvvetli adsorbe olmuş, elüsyon asetonla yapılmıştır. Spektrofotometrik olarak 462 nm'de ölçülmüştür. Yöntem çeşitli çelik örneklerinde bulunan molibdenin tayini için uygulanmıştır (40).

Narin ve arkadaşları Amberlite XAD-1180 reçinesi üzerine immobilize edilmiş pirokatekol violet (PV) kullanarak alüminyum tayini yapmışlardır. XAD-PV reçinesinin karakterizasyonu IR spektrometrisi ve termal gravimetrik analizle yapılmıştır. Çalışmada optimum pH 8,0-9,0 olarak bulunmuş, analizler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin uygulaması çeşitli doğal sular, hemodiyaliz çözeltileri ve şarap örnekleri üzerinde yapılmıştır (41).

Yalçinkaya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, içme sularındaki kurşun, nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Adsorban olarak, laboratuarda sentezlenen nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Çalışmada, önce kurşun(II) iyonlarının adsorban içeren kolondaki en uygun geri kazanım koşulları (pH, adsorban miktarı, elüent cinsi ve miktarı, numune çözeltisi akış hızı ve numune çözeltisi hacmi) belirlenmiştir. Belirlenen bu koşullar gerçek örnek analizine uygulanmıştır. Deneysel koşullar yanında gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) gibi analitik koşullar da belirlenmiştir. Büyük hacimli örnek çözeltisindeki kurşun, kolonda tutunduktan sonra daha küçük hacimdeki elüent ile geri alınarak hem zenginleştirme sağlanmış hem de analiz elementi örnek ortamından ayrılarak girişimlerin daha az olduğu, bilinen bir ortama alınmıştır. Kurşun(II) zenginleştirilmesi ve tayinine diğer bazı iyonların girişim etkileri de incelenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi içme sularında ve maden suyu örneklerinde kurşun tayinine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu katkılı standart numune analizi ile kontrol edilmiştir. Örneklerdeki 0,2 mg/kg düzeyindeki kurşun % 1,0 bağıl standart sapma ve

% 5,0 bağıl hata ile tayin edilmiştir. Uygulanan birçok katı faz özütleme tekniğinde tutunmayı artırmak için genel olarak ortama bir kompleks oluşturuucu madde ilave edilmektedir. Geliştirilen yöntemde bir kompleksleştirici ilave edilmeden de yeterli geri kazanıma ulaşılmıştır. Bu yöntemin önemli bir üstünlüğüdür (42).

Tüzen ve arkadaşları, amonyum pirolidin ditiyokarbamatı (APDC) ligand olarak seçtikleri bir katı faz ekstraksiyon sisteminde, çok duvarlı karbon nanotüpü katı faz sorbenti olarak kullanmışlar ve bu sistemde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının çeşitli gıda ve çevre örneklerinde tayinini gerçekleştirmişlerdir (43).

Tüzen ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüp üzerine immobilize edilmiş *Pseudomonas Aeruginosa*'yı biyosorbent olarak kullanmış ve bazı çevre örneklerinde Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sistemde alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metallerinin analit iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine etkileri de araştırılmıştır. Analitlerin kantitatif biyosorpsiyon koşullarının incelenmesi amacıyla sulu çözeltinin pH'ı, elüent tipi ve hacmi, örnek hacmi gibi değişkenler incelenmiştir (44).

Tüzen ve Soylak, doğal su örneklerinde krom türlemesi amacıyla bir katı faz ekstraksiyon prosedürü ortaya koymuşlardır. Sistem, Cr(VI)'nın çok duvarlı karbon nanotüp üzerine amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelatı şeklinde katı faz ekstraksiyonuna dayanmaktadır (45).

Liang ve arkadaşları, kadmiyum, mangan ve nikel iyonlarının zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak çok duvarlı karbon nanotüpün potansiyeli üzerine bir çalışma yapmışlardır. ICP-AES ile tayin öncesinde sorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu mikro kolonda yapılan çalışmada çalışılan metaller pH 8,0'de kantitatif olarak adsorplanmış ve 0.5 mol/L HNO₃ kullanılarak tamamen elüe edilmiştir (46).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, doğal örneklerdeki eser düzeyde bakır(II) iyonlarının tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldı. Karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan bakır(II) iyonları 2,0 M HNO₃ ile elüe edilerek daha küçük bir hacme alınarak zenginleştirilmiş oldu. Elüsyon çözeltisindeki bakır(II) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Bakır tayinleri, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Bakırın tayini 324,8 nm dalga boyunda, 0,7 nm yarı genişliği, 25 mA lamba akımı kullanılarak yapılmıştır.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0,0001 g duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde ELGA marka ELGASTAT MAXIMA model saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 20–200 µL, 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde AEG marka ARCTIS model buzdolabı kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı

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

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp: Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, SIGMA ALDRICH (katalog no: 636614) firmasından temin edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir:

Dış çap = 20-40 nm, İç çap = 5-10 nm, Uzunluk = 0,5-50 µm,

Erime noktası = 3652-3697 °C

Yoğunluk = 2,1 g/mL, Yüzey alanı = 40-300 m²/g

Stok ve Ara Stok Çözelti: Stok çözelti tayin edilecek elementin nitrat tuzundan derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO₃ ile hazırlandı. Günlük olarak kullanılan ara stok çözeltisi için; 1000 µg/mL'lik metal stok çözeltisinden; 625,0 µL alınarak 25,0 mL hacme tamamlanarak hazırlanmıştır.

1,0 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6,9 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

2,0 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13,8 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

3,0 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 20,7 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

1,0 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 8,3 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

2,0 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 16,6 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

3,0 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 24,9 mL alınıp saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 2,0 tamponu: pH'sı 2,0 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1,71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄'den 245,0 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 100,0 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 3,0 tamponu: pH'sı 3,0 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 135,0 µL; 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100,0 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 4,0 tamponu: pH'sı 4,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 5,0 tamponu: pH'sı 5,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8,0 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 6,0 tamponu: pH'sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 500,0 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 7,0 fosfat tamponu: pH'sı 7,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,244 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 1,067 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 7,0 amonyum asetat tamponu: pH'sı 7,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 7,7 g CH₃COONH₄ katısı saf suda çözümlenerek 1000,0 mL'ye tamamlandı.

pH 8,0 tamponu: pH'sı 8,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 78,0 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 9,0 tamponu: pH'sı 9,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 80,0 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

pH 10,0 tamponu: pH'sı 10,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 800,0 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

AAS’de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda 6 adet standart kullanılmıştır. Kullanılan bu standartlar analitin artan miktarlarında hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Cu için 50,0 ppm ($\mu\text{g/mL}$)’lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Cu analiti için ara stok çözeltisinden; 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 μL şeklinde artan miktarlar alınarak son hacimleri 1,0 M HNO_3 ile 50,0 mL’ye tamamlandı. Hazırlanan standart çözeltilerin $\mu\text{g/mL}$ cinsinden derişim değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bakır Standartlarının Derişimleri

Standart No	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)
1	0,5
2	1,0
3	2,0
4	3,0
5	4,0
6	5,0

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Bakır(II) iyonlarının, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntemin geliştirilmesi amacıyla saf su, tampon ve çalışılan bakır(II) iyonlarından oluşan model çözeltiler kullanıldı. Temiz bir behere 10,0-15,0 mL kadar saf su konuldu. Günlük kullanmak amacıyla hazırlanan bakır(II) ara stok çözeltisinden son hacim 10,0 mL’de 2,0 $\mu\text{g/mL}$ olacak şekilde 25,0 mL’lik model çözeltilere ilave edildi. Çözeltiler $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tamponu ile pH 7,0’ye ayarlandı. Model çözelti, tampon çözelti ile şartlandırılmış 0,2 g çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildikten sonra 10,0 mL 2,0 M HNO_3 ile elüe edildi. Son 10,0 mL hacimdeki bakır(II) iyonlarının tayini alevli AAS ile gerçekleştirildi.

3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle analit iyonlarının geri kazanma veriminin, pH değişimi, model çözelti akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi;

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

şeklinde ifade edilir. Burada bulunan derişim; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edilip 10,0 mL'lik hacme alınan çözeltideki bakır(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise ; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir. Deneysel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma değeri hesaplanır. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemi anlatılmıştır.

3.2.3. pH Etkisi

Bakır(II) iyonunun kolondaki adsorban üzerinde tutunması ortamın pH'sına da bağlı olduğundan, bakır(II) iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile zenginleştirilmesi ve geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi incelendi. Bu nedenle bakır(II) iyonlarını içeren model çözeltilerde pH 2,0–10,0 aralığında pH taraması yapıldı. Bu amaçla çalışılan elementin ara stok çözeltisinden son hacim 10,0 mL'de 2,0 µg/mL olacak şekilde 25,0 mL'lik model çözeltilere ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri; hazırlanan tampon çözeltiler ile ayarlandı. Kolon, örnek çözeltisi geçirilmeden önce çalışılan pH'nın tamponu ile şartlandırıldı. Çözeltiler 1,5-2,0 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Her bir pH için 3 paralel çalışma yapıldı ve geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. pH 7,0'de bakır(II) iyonları kantitatif (%R≥95) olarak geri kazanıldı. Geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

3.2.4. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Adsorban dolgulu kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla pH'sı 7,0 olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M HNO₃ ve 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M HCl çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

3.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi

Çözelti içerisindeki bakır(II) iyonları karbon nanotüp dolgulu kolon üzerinden geçerken adsorban üzerinde ve adsorban tanecikleri arasındaki boşluklarda tutunur. Örnek akış hızı bakır(II) iyonlarının tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ve aynı zamanda aşırı süre kaybından kaçınacak kadar hızlı olmalıdır. Bu nedenle akış hızlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla pH'sı 7,0'ye ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II) iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Sonuçlar Şekil 4.3 'de verilmiştir.

3.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolonda tutunan bakır(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH'sı 7,0'ye ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 2,0 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II) iyonları 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde elüe edildi. Böylece optimum elüent akış hızı belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.7. Örnek Hacminin Etkisi

Optimize edilen şartlarda 50,0 ile 750,0 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin bakır(II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Bu 10,0 mL'deki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.4'te grafik olarak verilmektedir.

3.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanması aşamasında, alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH'sı 7,0'ye ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Elüe edilen bakır(II) iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

3.2.9. Gözlenebilme Sınırının Belirlenmesi

Gözlenebilme sınırının (G.S.) tayini için 10 paralel 600,0 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10,0 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı.

$$G.S. = (X_{ort} + 3S_{kör})/Z.F.$$

formülü kullanılarak gözlenebilme sınırı (G.S.) hesaplandı. Burada X_{ort} 10 adet kör örneğin ortalamasını, $3S_{kör}$ kör örneklerin standart sapmasının üç katını, Z.F. ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir. Bakır(II) için zenginleştirme faktörü 60 olarak hesaplandı.

3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması

Geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit ekleyip geri kazanılabilirliği test ettik. Gerçek örnek olarak Erciyes Üniversitesi şebeke suyu, çeşitli markalarda maden suları kullanılmıştır. Şebeke suyundan 500 mL, maden suyundan ise 250 mL olarak alınan örneklerimizin üzerine, bakırdan 5,0, 10,0 ve 20,0 µg eklendi. Yöntem her bir örnek için 6 paralel olarak uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.2 ve 4.3'de verilmektedir.

3.2.11. Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini

Maden suyu örneklerinin ve farklı mahallelerden alınan ev çeşme sularının 600,0 mL'sine geliştirilen yöntem uygulandı. Alınan 600,0 mL su örneklerinin pH'sı 7,0'ye

ayarlandı. Hazırlanan örnekler kolondan geçirildi ve 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Son hacim 10,0 mL'deki analit derişimleri AAS'de tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmektedir.

3.2.12. Standart Referans Madde (Humber River Sediment HR-1) Analizi

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile geliştirilen ayırma-zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem standart referans maddeye (Humber River Sediment HR-1, National Water Research Institute) uygulandı. Bu amaçla standart referans maddeden 0,25 g alındı. Üzerine iki defa kral suyu ekleyerek ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Daha sonra üzerine yaklaşık 1,0 mL, 2,0 M HNO₃ ve 10,0-15,0 mL saf su ekleyerek çözüldükten sonra mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntünün pH'sı 1,0 M NaOH ve tampon ile 7,0'ye ayarlandı. Örnek hacmi 50,0 mL olmak üzere 3 paralel örnek 1,5-2,0 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II) iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Elüe edilen bakır(II) iyonları AAS'de tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir.

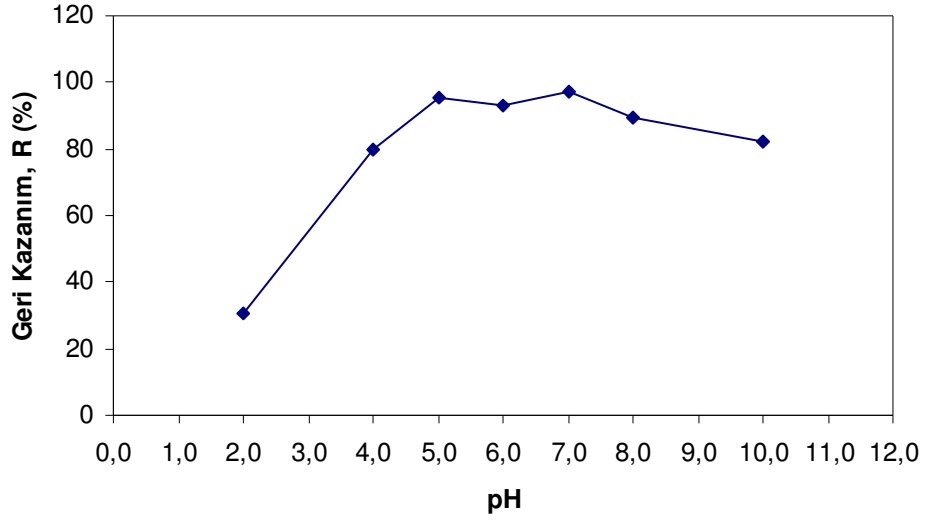
4. BULGULAR

Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Uygulanmasında Optimum Şartların Belirlenmesi

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak tayin edilecek bakır(II) iyonu için optimum şartların belirlenmesinde bir dizi çalışma yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları aşağıdaki şekil ve tablolarla verilmektedir.

4.1.ANALİTİN KOLONDA TUTUNMASINA pH'NİN ETKİSİ

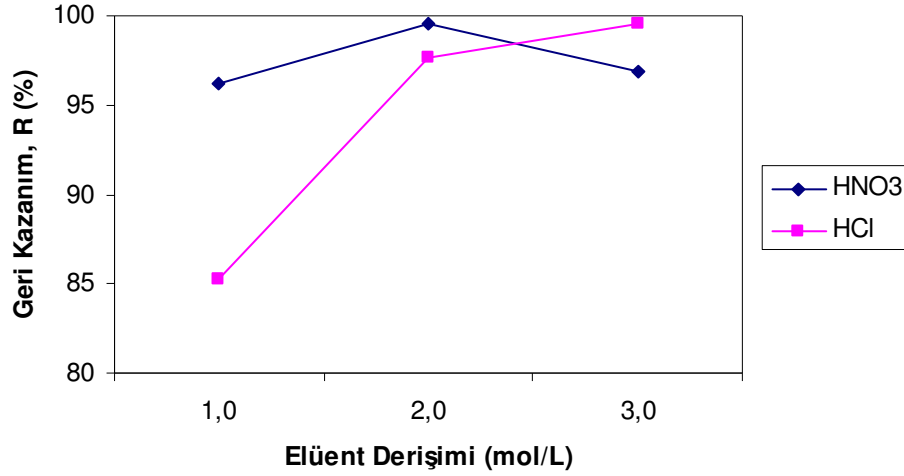
Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi yapılan deneysel çalışmalarda pH 5,0 ve 7,0'de analitin geri kazanım değerlerinin kantitatif ($%R \geq 95$) olduğu görülmüştür. Ancak optimum geri kazanma değeri pH 7,0'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 7,0'de devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi, N= 3.

4.2.ELÜENT TÜRÜ VE DERİŞİMİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ

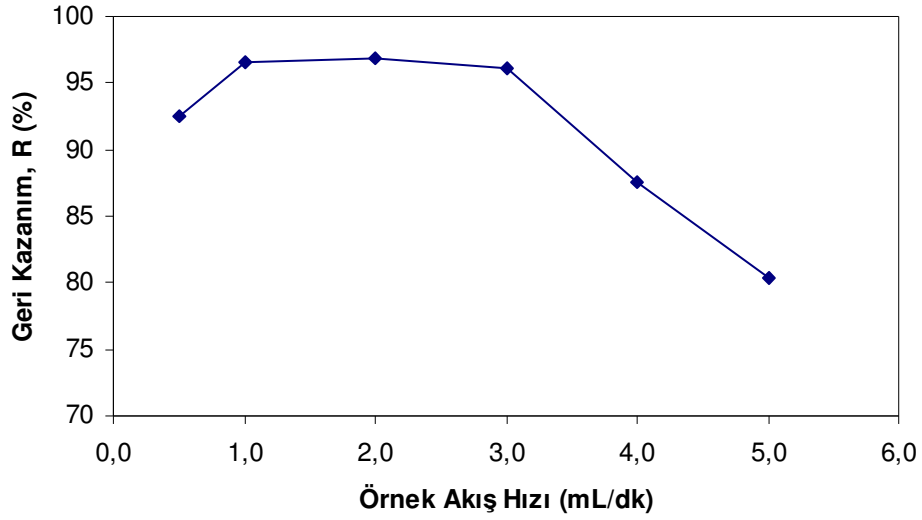
Adsorban dolgulu kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla pH'sı 7,0 olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M HNO₃ ve 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M HCl çözeltileri kullanıldı. Elüsyon işleminde 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M HNO₃ ile geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlenmiştir. HCl ile yapılan elüsyon işleminde ise 2,0 M ve 3,0 M HCl kullanımında kantitatif değerler elde edilirken 1,0 M HCl kullanıldığında ise kantitatif değerler elde edilememiştir. Sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Türü ve Elüent Derişiminin Etkisi, N=3.

4.3.ÖRNEK AKIŞ HIZININ ETKİSİ

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla pH'sı 7,0'ye ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II) iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. 10,0 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 1,0–3,0 mL/dk arasında analit kantitatif olarak geri kazanılırken, diğer akış hızlarında bakır(II) iyonları kolonda kantitatif değerde tutunamamıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir.



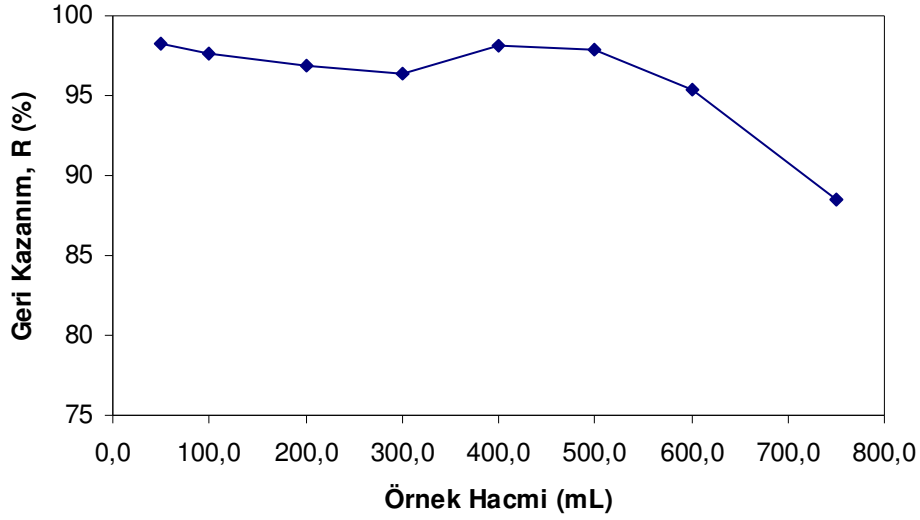
Şekil 4.3 . Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi, N= 3.

4.4.ELÜENT AKIŞ HIZININ ETKİSİ

Kolonda tutunan bakır(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH'sı 7,0'ye ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 2,0 mL/dk akış hızı ile karbon nanotüp dolgulı kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II) iyonları 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde elüe edildi. Örnek akış hızında olduğu gibi optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir.

4.5.ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ

Optimize edilen şartlarda 50,0 ile 750,0 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin bakır(II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi 600,0 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanma elde edilmiştir. 600,0 mL hacimden sonra ise geri kazanma değerlerinde azalmalar başlamıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.4. Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi, N= 3.

4.6.MATRİKS İYONLARININ ETKİSİ

Yöntemin gerçek örneklere uygulanması aşamasında, alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH'sı 7,0'ye ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Elüe edilen bakır(II) iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş metallerinin (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) ve bazı anyonların da eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Bakırın Geri Kazanılmasına Matris İyonlarının Etkisi (N=3)

İyon	Derişim (mg/L)	Eklendiği Madde	Geri Kazanım, R (%)
			Cu ²⁺
Na ⁺	20000,0	NaCl	96±1
K ⁺	2500,0	KCl	97±1
Ca ²⁺	5000,0	CaCl ₂	96±1
Mg ²⁺	2500,0	MgCl ₂ .6H ₂ O	96±1
Cl ⁻	20000,0	NaCl	95±1
F ⁻	1000,0	NaF	96±2
NO ₃ ⁻	3000,0	KNO ₃	95±1
SO ₄ ²⁻	3000,0	Na ₂ SO ₄	96±1
PO ₄ ³⁻	3000,0	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	95±1
HPO ₄ ²⁻	1250,0	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	95±1
Fe ³⁺	2,0	FeCl ₃	96±1
Mn ²⁺	50,0	MnSO ₄ .H ₂ O	96±1
Zn ²⁺	2,0	Zn Tozundan	96±1
Cd ²⁺	50,0	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	97±1
Cr ³⁺	1,0	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	97±1
Ni ²⁺	20,0	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	96±1
Pb ²⁺	20,0	Pb(NO ₃) ₂	96±1
Co ²⁺	20,0	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	95±1

4.7.GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ

Tayin edilen analitin gözlenebilme sınır değeri ($x_{ortalama} + 3S/Z.F.$) hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde, bakır(II) iyonun gözlenebilme sınırı 1,46 µg/L olarak bulunmuştur.

4.8. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDE ANALİTİN GERİ KAZANILMA DEĞERLERİ

Tablolardaki sonuçlarda da görüldüğü gibi son hacme alındıktan sonra AAS'de tayin edilen analitin eklenen miktarlarının geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Tablo.4.2. Çeşme Suyunda Bakır(II) İyonlarının Geri Kazanılması (N=6)

Çeşme Suyunda Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması		
Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, R (%)
0,0	0,0	-
5,0	4,9±0,2	97,9±3,2
10,0	9,8±0,2	97,7±2,5
20,0	19,8±0,2	99,2±0,8

Tablo.4.3. Maden Suyunda Bakır(II) İyonlarının Geri Kazanılması (N=6)

Maden Suyunda Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması		
Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, R (%)
0,0	0,0	-
5,0	4,9±0,2	97,9±3,6
10,0	9,8±0,2	97,7±1,8
20,0	19,7±0,2	98,4±1,8

4.9. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANMASI

Doğal su örneklerinin 600,0 mL'sine analit eklemeyen geliştirilen yöntem uygulanarak yapılan bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.4. Doğal Sularda Doğrudan Tayin Yöntemi (N=6)

Örnek Adı	Bulunan Miktar (µg/L)
	Cu
Beypazarı Maden Suyu	6,39±0,32
G.O. Paşa Mah. Ev Çeşme Suyu	13,43±0,33
Yenişehir Mah. Ev Çeşme Suyu	15,93±0,33
İncesu Ev Çeşme Suyu	2,14±0,33
Hürriyet Mah. Ev Çeşme Suyu	2,22±0,33
Mimarsinan Ev Çeşme Suyu	2,22±0,33

4.10. STANDART REFERANS MADDEYE YÖNTEMİN UYGULANMASI

Bir adet sertifikalı sediment standart referans maddeye (Humber River Sediment HR-1) kral suyunda çözünürleştirildikten sonra geliştirilen katı faz ekstraksiyonu uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (N=3)

Analit	Sertifikalı Değer(µg/g)	Bulunan değer(µg/g)	% Bağıl Hata*
Cu	78,5	77,0	-1,9

* % Bağıl Hata = [(Bulunan Değer – Sertifikalı Değer) / Sertifikalı Değer] X 100

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Eser elementlerin tayin edilmesinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin amacı, daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılmasıdır. Ayırma ve zenginleştirme için sıkça kullanılan teknikler; iyon değiştirme, elektro biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonudur. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltideki bakır(II) iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada katı faz yani adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmış ve bir katı faz ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Bakır(II) iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunması sağlanmış ve 2,0 M HNO₃ ile elüsyon yapılmıştır.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak bakır(II) iyonlarının tayin öncesi zenginleştirilmesi ve yöntemin optimizasyonu için bazı analitik parametreler incelenmiştir. Çözeltide bulunan bakır(II) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; ortamın pH'sı, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon

(matriks) etkileridir. Analitin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Geri kazanma (% R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifadesidir.

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması ortamın pH'sına bağlı olduğundan, analitimizin kolonda tutunması için pH'nın etkisi incelendi. Bunun için analit metalini ihtiva model çözeltilerde 2,0-10,0 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Her bir pH değeri için üç paralel çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 5,0 ve 7,0'de bakır(II) iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri pH 7,0'de elde edildiği ve nötr pH olduğu için bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 7,0 olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda incelenen bakır(II) iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü ve derişiminin etkisi Şekil 4.2'de verilmiştir. Model çözeltilerin pH'sı 7,0'ye ayarlandıktan sonra karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirilerek zenginleştirme işlemi uygulandı. Elüsyon işlemi gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M HNO₃ ve 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M HCl çözeltileri kullanıldı. Elüsyon işlemi 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M HNO₃ ile geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlenmiştir. HCl ile yapılan elüsyon işleminde ise 2,0 M ve 3,0 M HCl kullanımında kantitatif değerler elde edilirken 1,0 M HCl kullanıldığında ise kantitatif değerler elde edilememiştir.

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin verimliliği açısından örneğin analize hazırlanması için gereken sürenin kısa olması şüphesiz tartışılmaz bir gerçektir. Yöntemin uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısım örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 0,5-5,0 mL/dk arasında değişen hızlarda kolondan geçirildi. Bu işlem vakum altında gerçekleştirildi. Akış hızı 1,0-3,0 mL/dk arasında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılırken, diğer akış hızlarında bakır(II) iyonları kolonda kantitatif değerde tutunamamıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3'te grafikte verilmiştir. Daha sonra yine 0,5-5,0 mL/dk arasında elüent akış

hızının etkisi incelendi ve optimum 2,0 mL/dk akış hızında analitimiz kantitatif olarak geri kazanıldı. Bu yüzden örnek ve elüent akış hızı 2,0 mL/dk alınmıştır.

Eser elementler gerçek örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Tayin edilebilmeleri için zenginleştirme faktörünün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu da ancak yüksek örnek hacimlerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır. Bu nedenle 50,0-750,0 mL arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitin geri kazanma çalışması yapıldı. Bakır(II) iyonları, 600,0 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanılmıştır. 600,0 mL örnek hacminden sonraki örnek hacimlerinde bakır(II) iyonlarının kantitatif olarak tutunmadığı görülmektedir (Şekil 4.4). Son hacim 10 mL olduğundan en yüksek örnek hacminde çalışıldığında zenginleştirme faktörü 60 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, yüksek örnek hacimlerinde adsorbanda tutunan analitin örnek akışıyla birlikte koparak kolondan ayrıldığını göstermektedir. Çünkü metal iyonları örnek fazı ile adsorban fazı arasında sürekli adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi içerisinde.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki bakır(II) iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Musluk suyu ve göl suyu bile K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Cl^- gibi girişim yapıcı türler içermektedir. Bu nedenle alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen bakır(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH'sı 7,0'ye ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde bile analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Tablo 4.1'de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} gibi geçiş metallerinin oluşturduğu matriks ortamının analitlerin geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelenmiş ve eklenen matriks iyonları ortamında analit geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel 600,0 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10,0 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı

alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kr değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değeri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Gözlenebilme sınırı değeri bakır(II) iyonu için ppb ($\mu\text{g/L}$) olarak 1,46'dır.

Yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile doğal su örneklerine ekleme yapıldı. Bu amaçla 500,0 mL Erciyes niversitesi eşme suyu ve 250,0 mL maden suyuna 0,0, 5,0, 10,0 ve 20,0 μg bakır(II) eklendi. Yöntem her bir çalışmaya altı paralel olarak uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çeşitli markalarda maden suyu örneklerinin ve farklı mahallelerden alınan eşme sularının 600,0 mL'sine geliştirilen yöntem uygulandı. Alınan 600,0 mL su örneklerinin pH'sı 7,0'ye ayarlandı. Hazırlanan rnekler kolondan geçirildi ve 10,0 mL, 2,0 M HNO_3 ile elüe edildi. Son hacim 10,0 mL'deki analit derişimleri AAS'de tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir. Tablodaki değerler incelendiğinde, tayin ettiğimiz maden suyu ve eşme sularında tespit edilen bakır(II) iyonu değerleri Dünya Sağlık rgt (WHO)'nn izin verdiği sınırlar (0,05–1,5 mg/L) aralığında olduğu görülmektedir.

Model zelti ortamında geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin istatiksels değerlendirilmesi aşamasında geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla standart referans madde örneğinde bakır(II) iyonunun tayini yapıldı. Bakır(II) iyonu için bulunan değer $\mu\text{g/g}$ cinsinden 77,0'dir. Bu sonuç ile hesaplanan yüzde bağıl hata ise -1,9'dur. Sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan bakır(II) iyonları buldukları ortamdanda daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Böylece geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu grlmştir.

6. 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. 1986;324; 672–677
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, 1998;47: 1237–1243
5. Mincezweski J, Chwastowska J, Dybesynski R. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982
6. Soylak M. Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1993
7. Narin İ. Çeşitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1996

8. Divrikli Ü. İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1997
9. Erdoğan N. Birlikte Çöktürme İle Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2005
10. Sungur Çay R. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006
11. <http://www.iupac.org/goldbook/L03540.pdf>
12. Şahan S. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006
13. Tokaloğlu Ş. Sultansızlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1997
14. Armağan F. Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2000
15. Divrikli Ü. Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003
16. Kılıç E, Köseoğlu F. Analitik Kimya, Ankara, Bilim Yayıncılık 1991:12–20, 660–665
17. Karatepe A. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006
18. Fritz JS. Analytical Solid Phase Extraction , Wiley–VCH , New York, 1999:2–14
19. Koç Bilge M. Nanotüpler, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara 2003
20. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
21. Massimiliano Di Ventra (Editor), Stephane Evoy (Editör), James R. Heflin Jr. (Editor) Introduction to Nanoscale Science and Technology, New York, 2004
22. http://en.wikipedia.org/wiki/Potential_applications_of_carbon_nanotubes
23. <http://www.food-info.net/tr/metal/copper.htm>
24. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf

25. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>
26. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, 1997:115–272, 673–695
27. Enstrümantal Analiz Laboratuvar Notları, Erciyes Üniversitesi, Kayseri 2001
28. Büyükpatri E. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD–7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2000
29. Oymak T. Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003
30. Sürme Y. Sulu Ortamda Bulunan Kurşun(II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde 2005
31. Kunç Ş, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12, 1994
32. Ebden L, An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, Hayden, London, 1982:42–57
33. Gündüz T. İnstrümantal Analiz, Ankara, Bilge Yayıncılık, 1993:317–322,
34. Tokalıoğlu Ş. XAD-1180 Reçinesi İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1993
35. Tunçeli A. Altın, Gümüş ve Palladyum'un AXAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara 1998
36. Özdemir N. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1999
37. Yıldız A, Genç Ö. Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181–203
38. M Kimura and K Kawanami. Preconcentration of Trace of Silver and Bismuth From Cobalt and Nickel and Their Nitrates with Activated Carbon, Talanta, 1979;26: 901–903
39. Soylak M, Elçi L, Doğan M. Determination of same Trace Metals in Dialysis Solutions by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration, 1993;26: 1997–2007

40. Soylak M, Şahin U, Elçi L. Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Steel Samples Utilizing Selective Sorbent Extraction on Amberlite XAD-8 Resin, *Analytica Chimica Acta*, 1996;322: 111–115
41. Narin İ, Tüzen M, Soylak M. Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol Violet Chelating Resin, *Talanta*, 2004;63 (2): 411–418
42. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, M. O., Türker, R.A., Nano Alumina Kaplı Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ile Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 25-27 Haziran 2008, Fırat Üniversitesi, Elazığ
43. Tuzen M, Saygi K.O, Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 2008;152: 632–639
44. Tuzen M, Saygi K.O, Usta C, Soylak M. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions, *Bioresource Technology*, 2008;99: 1563–1570
45. Tuzen M, and Soylak M. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples, *Journal of Hazardous Materials*, 2007;147: 219–225
46. Liang P, Liu Y, Guo L, Zeng J, Lu H. Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004; 19: 1489–1492

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Ercan, 1981, Kayseri doğumludur. 2006 yılında Erciyes Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2006–2007 eğitim-öğretim yılında Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimi almaya başladı. Yüksek lisans eğitimi halen devam etmektedir.

İletişim Bilgileri

Adres: Gazi Osman Paşa Mah. Kaldırım Cad.

Eğri Sok. No: 28

Kocasinan/KAYSERİ

Tel: 0352 338 96 48

omerercan38@gmail.com

omer.ercan38@hotmail.com

<http://www.kimyaci.tr.gg/>