

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

**DOĞAL ÖRNEKLERDEKİ BAZI ESER METAL  
İYONLARININ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNLERİ**

**Tezi Hazırlayan  
Ayşe KARS**

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

**Analitik Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2007  
KAYSERİ**

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

**DOĞAL ÖRNEKLERDEKİ BAZI ESER METAL  
İYONLARININ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNLERİ**

**Tezi Hazırlayan  
Ayşe KARS**

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

**Analitik Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2007  
KAYSERİ**

**Prof. Dr. Mustafa SOYLAK** danışmanlığında **Ayşe KARS** tarafından hazırlanan: “**Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

27 / 08 / 2007

## **JÜRİ**

### **İmza**

Başkan : Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç.Dr. Mustafa TÜZEN

Üye : Doç.Dr. İbrahim NARİN

## **ONAY**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun .....tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

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

**Enstitü Müdürü**  
**Prof. Dr. Meral AŞÇIOĞLU**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sırasında benden maddi manevi desteğini esirgemeyen değerli danıŐman hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a içten teŐekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Eczacılık Fakóltesi öğretim üyesi Doç. Dr. İbrahim NARİN hocama teşekkür ederim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (SBT 07–05) teşekkür ederim.

Tez çalıŐmalarım boyunca kullandığım Varian AA240 model atomik absorbsiyon spektrometresini bizlere sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ve her zaman her durumda yanımda olan canım aileme sonsuz teŐekkürler.

**DOĞAL ÖRNEKLERDEKİ BAZI ESER METAL İYONLARININ  
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ  
VE AAS İLE TAYİNLERİ**

**ÖZET**

Modern instrumental tekniklerinin gözlenebilme sınırı değerlerinin düşük derişim düzeyleri ve gerçek örneklerin matriks bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle, çevre örneklerindeki eser düzeydeki ağır metal iyonları için ayırma ve zenginleştirme teknikleri bir gereksinimdir. Katı faz özütlemesi, iyon değiştirme, elektrobiriktirme, sıvı-sıvı özütlemesi ağır metal iyonları için sıkça kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleridir. Birlikte çöktürmede eser düzeydeki metaller için etkin tekniklerden birisidir. Bu çalışmada, demir(III), nikel(II), kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri öncesi bakır (II) hidroksit ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ile birlikte çöktürülmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi sunulmuştur. Analitler için kantitatif geri kazanma değerleri için, reaktif miktarları, örnek hacmi, çökelek oluşum süresi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları Fe(III), Ni(II), Pb(II), Cd(II) için sırasıyla 11  $\mu\text{g/L}$ , 3  $\mu\text{g/L}$ , 7  $\mu\text{g/L}$ , 2  $\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur. Ortalama geri kazanma değerleri genelde % 95 –105 aralığındadır. Geliştirilen yöntem bazı doğal örneklerle uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Bakır (II) hidroksit, birlikte çöktürme, ayırma, zenginleştirme, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi

**PRECONCENTRATION OF SOME TRACE METAL IONS IN NATUREL SAMPLES BY  
COPRECIPITATION METHOD AND THEIR DETERMINATION BY AAS**

**ABSTRACT**

Separation-Preconcentration techniques are a necessity for trace heavy metal ions in environmental samples because of the lower level of these ions than the detection limits of the instrumental techniques and interferic effects of the matrix components of the real samples. Solid phase extraction, ion-exchange, electrodeposition, liquid-liquid extraction are widely used separation-enrichment techniques for heavy metals. Coprecipitation is also one of the efficient techniques for metals at trace levels. In this work, a separation-preconcentration procedure based on the copper(II) hydroxide ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) coprecipitation of iron(III), nickel(II), cadmium(II) and lead(II) ions is presented prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. The analytical parameters including reagent amounts, sample volume, standing time etc. were optimised for quantitative recoveries for analytes. The influences of the matrix ions were also examined. The detection limits for Fe(III), Ni(II), Pb(II), Cd(II) were found as 11  $\mu\text{g/L}$ , 3  $\mu\text{g/L}$ , 7  $\mu\text{g/L}$ , 2  $\mu\text{g/L}$  respectively. The presented procedure was applied to some natural samples.

**Key words:** Copper(II) hydroxide, coprecipitation, separation, preconcentration, flame atomic absorption spectroscopy

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇ KAPAK .....	I
KABUL VE ONAY SAYFASI .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
ÖZET .....	IV
ABSTRACT .....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ .....	IX
KISALTMALAR .....	X
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. ESER ANALİZ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ .....	4
2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ .....	5
2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ .....	6
2.4. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRME .....	8
2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması .....	8
2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri .....	9
2.5. Fe, Ni, Cd VE Pb ELEMENTLERİNİN İNSAN HAYATI İÇİN ÖNEMİ .....	10
2.5.1. Demir .....	10
2.5.2. Nikel .....	12
2.5.3. Kadmiyum .....	13
2.5.4. Kurşun .....	14
2.6. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....	15
2.7. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ .....	18
2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	19
2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini .....	23

	<b><u>Sayfa No</u></b>
2.7.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler .....	24
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	29
3.1. GEREÇ.....	29
3.1.1. Kullanılan Aletler .....	29
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı .....	30
3.2. YÖNTEM .....	32
3.2.1. Eser Elementlerin Bakır(II)Hidroksit İle Birlikte Çöktürülmesi.....	32
3.2.3. pH Etkisi .....	33
3.2.4. Bakır(II) Miktarının Etkisi.....	33
3.2.5. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi .....	33
3.2.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi.....	33
3.2.7. Matriks İyonlarının Etkisi .....	34
3.2.8. Örnek Hacminin Etkisi .....	34
3.2.9. Gözlenebilme Sınırı .....	35
3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması.....	35
3.2.11. Analitik Saflıkta Tuz Örneklerinden ve Yemek Tuzundan Analitlerin Geri Kazanılması.....	36
3.2.12. Çeşitli Doğal Su Örneklerine Doğrudan Yöntem Tayini .....	36
4. BULGULAR .....	37
4.1. ANALİTLERİN BAKIR(II)HİDROKSİT İLE BİRLİKTE ÇÖKMESİNDE pH'NİN ETKİSİ .....	37
4.2. BAKIR(II) MİKTARININ GERİ KAZANMAYA ETKİSİ .....	37
4.3. ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ .....	38
4.4. SANTRİFÜJLEME SÜRESİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ.....	39
4.5. MATRİKS İYONLARI ETKİSİ .....	39
4.6. ÖRNEK HACMİNİ ETKİSİ .....	40
4.7. GÖZLENİLEBİLME SINIRI.....	41
4.8. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDE ANALİTLERİN GERİ KAZANILMA DEĞERLERİ .....	42
4.9. ANALİTİK SAFLIKTA TUZ ÖRNEKLERİNDE VE YEMEK TUZUNDA ANALİTLERİN GERİ KAZANILMASI.....	44
4.10. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANMASI .....	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	48
6. KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	



## TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Alev Sıcaklıkları .....	21
<b>Tablo 3.1.</b> Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler .....	30
<b>Tablo 3.2.</b> VARIAN AA240 model Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler.....	30
<b>Tablo 3.3.</b> AAS için Hazırlanan Standartlar.....	31
<b>Tablo 4.1.</b> Çökelek oluşum süresinin geri kazanıma etkisi (N=3).....	38
<b>Tablo 4.2.</b> Santrifüj süresinin geri kazanıma etkisi(N=3) .....	38
<b>Tablo 4.3.</b> Matriks iyonlarının geri kazanmaya etkisi(N=3).....	39
<b>Tablo 4.4.</b> Gözlenebilme sınır değerleri .....	40
<b>Tablo 4.5.</b> Çeşme Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması(N=3) .....	41
<b>Tablo 4.6..</b> Şişe Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması (N=3).....	42
<b>Tablo 4.7..</b> Maden Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması (N=3).....	43
<b>Tablo 4.8.</b> Analitik saflıktaki NaCl'den Geri Kazanma (N=3).....	44
<b>Tablo 4.9.</b> Analitik saflıktaki KCl'den Geri Kazanma (N=3) .....	45
<b>Tablo 4.10.</b> Yemek Tuzundan Geri Kazanma (N=3).....	46
<b>Tablo 4.11.</b> Doğal Sularda Doğrudan Tayin Yöntemi (N=3) .....	46
<b>Tablo 5.1.</b> Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Daha Önce Yapılmış Çalışmaların Karşılaştırılması.....	52
<b>Şekil 2.1.</b> AAS'nin Blok Şeması .....	19
<b>Şekil 2.2.</b> Oyuk Katot Lambası.....	20
<b>Şekil 3.1.</b> Membran Filtreli Süzme Düzeneği.....	35
<b>Şekil 4.1.</b> Geri kazanma değerlerine pH' nın etkisi(N=3).....	37
<b>Şekil 4.2.</b> Tayin edilen elementlerin geri kazanma değerlerine Bakır(II) miktarının (N=3) .....	37
<b>Şekil 4.3.</b> Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi (N=5) .....	40

**KISALTMALAR**

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
OKL	: Oyuk Katot Lambası
GS	: Gözlenilebilme Sınırı
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
HG-AFS	: Hidrür Teknikli Atomik Floresans Spektrometresi
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
ppm	: mg/L Düzeyinde Derişim
ppb	: µg/L Düzeyinde Derişim

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Eser metal analizleri kimyada önemli olduğu kadar, biyoloji, tıp, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir. Endüstrinin ve teknolojinin hızlı gelişimi eser element analizlerinin önemini artırmıştır. 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.

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

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlılık, gözlenebilme sınırına ulaşamaz ve iyi bir doğrulukla tayin gerçekleştirilemez. Uygun bir ortam olsa bile çok düşük derişimli analit tayinlerindeki sinyaller, aletin gürültü sinyalleri içinde kaybolabilir. Aynı derişimli analitler farklı ortamlarda farklı sinyaller verir. Tayin için hazırlanan kalibrasyon standartları mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözeltide yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir.

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

Birlikte çöktürmede, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak istenilen eser elementler çözeltiden bu çökelek üzerine toplanılır. Çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumlarında her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması; karışık kristal oluşumu, hapsedme ve adsorpsiyon olayları ile açıklanır. Birlikte çöktürme yönteminde kullanılan inorganik toplayıcılar çoğunlukla hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler ve bazı şelat kompleksleridir (1,2).

Bu çalışmada bazı eser elementlerin bakır(II)hidroksit ile birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesi incelendi. Toplayıcı çökelek üzerinde biriken analit iyonları santrifüjlenerek çöktürüldü ve oluşan çökelek dekantasyon ile çözeltiden ayrıldı. Sonra çökelek der. HNO<sub>3</sub> ile çözülmesi sonucu geri kazanıldı. Bu çözeltideki analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Reaktif miktarları, çözelti hacmi, matriks etkileri gibi çeşitli analitik parametreler incelendi. Kantitatif tayin için % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Elde edilen bulgular çerçevesinde doğal su örnekleri, gıda örneklerinde demir(III), kurşun(II), kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları zenginleştirilerek tayin edildi.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. ESER ANALİZ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ**

Teknolojinin gelişmesiyle sanayileşme ve hızlı nüfus artışının sebep olduğu toprak, su ve hava kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyada çalışılan en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Eser element terimi, genel olarak mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Kimyanın en önemli dallarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (1,2).

Eser elementler, matris olarak adlandırılan örneğin temel veya majör 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 yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser metal iyonu derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde cihazdan alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişime sahip eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu göz önüne alınarak, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden biridir. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser metal iyonlarının tayininde şu problemlerle karşılaşılır (3,4).

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

## **2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ**

Zenginleştirme yöntemleri ile eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir (4,5). Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. 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 arttırılır. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla ortamdan 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 seçimlilik artar (5).

### **2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ**

Eser element analizi için kullanılan zenginleştirme yöntemleri aşağıda verilmektedir (6).

**Özütleme:** Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğeri uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki



yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

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

**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.

**Katı Faz Özütleme:** Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlit

türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır.

#### **2.4. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRME**

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

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. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde toplanmaları başlıca üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

##### **2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması**

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsedme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır. Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler "izomorf karışık kristaller", ikinci türdekiler ise, "anormal karışık kristaller" olarak adlandırılırlar. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eşzamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek BaSO<sub>4</sub> toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme, birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok koloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir. Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin;  $PbSO_4$  eser iyonları  $CaSO_4$  kristal yüzeyinde adsorplanırlar (9).

#### **2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri**

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. Bu çökelekler inorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağında grup biriktirilmesinin tercih edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan  $SCN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir (10,11).

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

1. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli olan çökelek miktarının çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.
2. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmesi ve yıkanabilmelidir.
3. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

4. Özellikle bu yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.

Bu niteliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden herhangi birisi ile oluşturulabilirler;

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

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

## **2.5. Fe, Ni, Cd ve Pb ELEMENTLERİNİN İNSAN HAYATI İÇİN ÖNEMİ**

### **2.5.1. Demir**

İnsan vücudunda toplam 4 gr. kadar bulunmasına karşın biyolojik yönden oldukça önemli ve eksikliğinde ciddi sorunlarına yol açan bir elementtir. Bu özelliği uzun yıllardır bilinmektedir. Eksikliği özellikle büyümenin hızlı olduğu küçük çocukluk ve ergenlik çağı ile hamilelik döneminde ortaya çıkar. Kadınlar doğurganlık dönemlerinde adet kanamaları ile kan kaybetmeleri sonucu demir eksikliğine girebilirler. Ayrıca yiyeceklerin demir içeriğinin düşük ve emiliminin de güç olması eksikliğin ortaya çıkışını kolaylaştıran faktörlerdir.

Besinlerle alınan demirin ortalama koşullarda ancak % 10 kadarı bağırsaklardan emilebilir. Bitkilerde (nonheme demir) ve yenilen ette (heme demir) bulunan demir yapısal olarak farklıdır. Hayvansal kaynaklı olan heme demir daha iyi emilir. Karışık olarak beslenildiğinde nonheme demirin de emilimi artmaktadır. Bu durum vejetaryenlerin karşılaştığı bir diğer önemli sorundur. Tahıllardaki fitatlar, bazı sebzelere oksalatlar demiri bağlayarak emilmesini engeller.

Alınan demirin emilme oranını vücut açısından iki mekanizma belirler. Bunlardan birincisi vücut depolarının doygunluk derecesidir. Diğeri de kemik iliğinin aktivite hızıdır. Yani vücuttaki demir depoları yeterince dolu değilse ve kemik iliğinde aktivite artmışsa bağırsaklardan emilim oranı artar. Demirin emilme işlemi 2 ila 4 saat süren yavaş bir eylemdir. İki değerlikli demir formu üç değerlikli demir formuna göre daha iyi emilmektedir. C Vitamini 3 değerlikli demiri 2 değerlikli hale çevirerek emilimin daha iyi olmasını sağlar. Emilen demir transferin denilen bir kan proteinine bağlanarak kemik iliği ile dalak ve karaciğere gider. Vücudumuzdaki demirin yaklaşık % 25 i ferritin proteinine bağlanarak bir demir-protein kompleksi olarak hemosiderin halinde depolanır. Hemosiderin alyuvarların parçalanmasıyla meydana gelen sarı kahverengi pigmenttir. Ferritin karaciğer, dalak ve kemik iliğinde bulunur. Kandaki ferritin seviyesini tetkik etmek demir depoları hakkında fikir verir. Normali 60 – 110 mg. dır. Plazmanın total demir bağlama kapasitesi ise 100 ml. de 300 mg kadardır. Eğer kansızlık varsa kandaki demir düşük, demir bağlama kapasitesi yüksek olacaktır.

Demirin vücutta depolanabilir olması fazla alındığında sorun olabilecek bir durumdur. Bu karaciğer harabiyeti ve kalp krizi riskini arttıran bir olaydır. Aslında kan kaybı olmadığı takdirde dışarıdan alınması gereken demir miktarı oldukça azdır. Her gün kanımızdaki hücrelerin % 1 i ömürlerini doldurarak parçalanır. Bunlardan elde edilen demir ile yenileri üretilir. Günlük gereksinimin % 90 ı bu yoldan sağlanabilir. Emziren bir anne sütüyle günde 1 – 2 mg kaybeder. Gebelik süresince bebeğe geçen demir miktarı 500 – 1000 mg kadardır ki bunun 500 – 700 mg kısmı son aylarda olmaktadır. Annenin demir depolarının toplam 1 gr. kadar olduğu düşünülürse bu miktarların anlamı daha iyi anlaşılır. Besinlerle ve ilaç olarak dışarıdan demir alınmadığında gebeler ciddi sorunlarla karşılaşılır (12, 13 ).

### 2.5.2. Nikel

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Nikel cevheri, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektrokaplama kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayiinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır.

İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikel maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir.

Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artacaktır. Bitkilerin nikeli topladığı bilinir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksektir.

Nikelin fazla miktarda alınması aşağıda belirtilen bozukluklara neden olabilir.

- Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır.
- Akciğerlerde tıkanma
- Solunum yetersizliği
- Doğum kusurları
- Astım ve kronik bronşit
- Mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlar
- Kalp rahatsızlıkları
- Nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş dönmesi

Nikel dumanı solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreeye neden olabilir. Nikel ve bileşenlerine maruz kalınması “nikel kaşıntısı” olarak bilinen bir deri rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilir. Bu rahatsızlığın ilk belirtisi genellikle deride isiliklerin oluşmasından yedi gün öncesinde başlayan kaşıntı isteğidir.

Kanserojenite- Nikel ve belirli nikel bileşenleri ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşenlerini grup 1'de (İnsanlarda kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan), nikeli grup 2B'de (İnsanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan) listelemiştir (12, 13).

### **2.5.3. Kadmiyum**

Kadmiyum çoğunlukla yer kabuğunda bulunan bir elementtir. Kadmiyum endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz bir yan ürünüdür. Doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir. Çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde fazla miktarda bulunur. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir.

Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınarak kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, elzem proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Diğer yüksek miktarlarda maruz kalmalar tehlikeli atık bölgelerde veya kadmiyumu hava ile serbest bırakan fabrikalara yakın yerlerde yaşayan insanlarda ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlarda görülmektedir. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ölümle sonuçlanabilecek ciddiyette zarar görebilirler (12,13).

Kadmiyumun neden olduğu diğer sağlık sorunları ;

- İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma
- Kemik kırılması
- Üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali
- Merkezi sinir sistemine hasar
- Bağışıklık sistemine hasar
- Psikolojik bozukluklar

- DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali

#### 2.5.4. Kurşun

Kurşun yıllardır birçok kullanım alanına sahip olan yumuşak bir metaldir. Kurşun yaygın olarak M.Ö. 5000'den itibaren metal ürünleri, kablolar ve boru hatları alanlarında ve hatta boya ve pestisitlerde kullanılmaktadır. Kurşun insan sağlığına en sudan çok zarar veren ağır metallere biridir. İnsan vücuduna %65'si gıdalardan, %20'si sudan ve %15'i havadan girmektedir.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb) eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02–2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 125–150 mg/L organik, 66–85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır. Meyve, sebzeler, etler, tahıllar, deniz mahsulleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir. Kurşun (içme) suyuna boruların korozyonu yolu ile girebilir. Hatta su biraz asidik ise bu olay daha kolay gerçekleşir. Bu yüzden, genel su işleme sistemlerinde şu an içme amaçlı sularda pH ayarlamalarına ihtiyaç vardır. Bilindiği kadarıyla, insan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Gıda, hava veya sudan yüksek alımından sonra yalnızca hasara neden olur.

Kurşun birçok istenmeyen etkiye neden olabilir, örneğin:

- Hemoglobin biyosentezinde aksama ve anemi
- Kan basıncında artış
- Böbrek hasarı
- Saldırganlık, dürtülerle hareket ve hiperaktivite gibi çocuklarda davranış bozukluğu
- Sinir sisteminde aksama



- Beyin hasarı

Dünya sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşunun sınır değerinin 0,005 mgPb/L olarak belirlemişlerdir. Sert ve kireçli suların kurşunu boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur ancak sidik ve yumuşak sularda borularla taşınması sakıncalıdır. Havada sınır değeri 0,2 mg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir (12,13).

## 2.6. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Birlikte çöktürme yöntemi ile µg/L veya daha düşük derişimlerdeki birçok ağır metaller için % 90'dan daha büyük geri kazanma ile 10<sup>3</sup> zenginleştirme faktörüne kolaylıkla ulaşılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin ng/g veya µg/g düzeyindeki eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniğinin kullanılmasıyla daha da geliştirilen bu teknikte toplayıcı çökeleğin ve maskeleyen reaktifinin uygun seçimiyle zenginleştirme faktörü 10<sup>3</sup>'den daha büyük olur.

Doğal sulardaki eser molibdenin kobalt-ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, bozucu etki yapan çeşitli tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir. Bu nedenle birlikte çöktürme yöntemi tatlı sularda, deniz suyunda ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (14).

Zhang ve arkadaşları, Arsenik(III) iyonlarının pH=2-3 aralığında Ni-amonyumpirolidinditiyokarbat ile birlikte çöktürerek Arsenik(III) ve Arsenik(V) türlemesi yapmışlardır. (15)

Aydın ve Soylak, su ve sediment örnekleri gibi birçok çevresel örnekte ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için yeni bir çoklu elementleri birlikte çöktürme yöntemi geliştirdiler. Cu(II)-9fenil-3floro çökeleği üzerinde Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV), U(VI) iyonlarını birlikte çöktürüp Alevli AAS'de tayin etmişlerdir (16).

Y.C.Sun ve J.Y.Yang doğal sılarda arsenik ( III, V), selenyum(IV, VI) ve antimon(III, V) iyonlarını birlikte çöktürme yöntemiyle eş zamanlı olarak ayırmışlar ve nötron aktivasyon analizi ile tayin etmişlerdir (17).

Zhang ve arkadaşları 8-kuinolinol paladyum ve tannik asitten oluşan üçlü kombinasyonla birlikte çöktürme yöntemi uygulayarak nehir ve deniz suyunda ultra eser düzeydeki kromu grafit fırınlı AAS'de tayin etmişlerdir (18).

Elçi ve Saraçoğlu diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd, Co, Mn, Ni, Cu iyonlarını magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürmüş çökeleği nitrik asitte çözdükten sonra tayin basamağında atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanmışlardır (19).

Duan ve arkadaşları demir hidroksitle birlikte çöktürüldükten sonra ICP-MS tayini ile yüksek saflıktaki telleryum 'da ultra eser konsantrasyonlarda; Bi, Sn, Pb, In, Tl, Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Ti, Be, Zr elementlerini tayin etmişlerdir (20).

Kaçar Peker ve arkadaşları doğal sularda ve sofrta tuzlarında bulunan ağır metalleri ayırmak ve zenginleştirmek için Dispersiyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır (21).

Umashankar ve arkadaşları su örneklerindeki eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirmesi için uyguladıkları yöntemde; mangan dioksit ile birlikte çöktürme işlemi uygulamak için D-glukoz ile  $KMNO_4$ 'ü indirgemişlerdir. Su örneğinin 2 litresi alınıp pH'sı 3,5–4,0 arasında ayarlanmış ve % 1 lik  $KMNO_4$ 'ün 10ml'si ile ve %1 lik D-glukoz 'un 20 ml'si ile muamele edilmiştir. Örneğin sıcaklığı 75–80 °C ye getirilerek eser elementlerle birlikte çöken  $MnO_2$  çökeleğini oluşturmuşlardır. Örneği AAS ve ICP-MS ile tayin etmişler ve % 95-% 105 arasında kantitatif değerler elde etmişlerdir (22).

Tüzen ve arkadaşları yiyecek ve su örneklerinde selenyum(IV)'ü alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürerek selenyumu diğer iyonların ayırmak için bir türleme yöntemi uygulamışlardır. Ayırma işleminden sonra örnekleri grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir (23).

Minamisawa ve arkadaşları grafit fırınlı AAS de rutenyum tayini için birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır (24).

Soylak ve Erdoğan Pb, Fe, Cd, Au, Pd, Ni tayini için bakır(II) rübanik asit kompleksi ile birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi nehir suyu, toprak ve sediment örneklerine uygulamışlardır (25).

Krishna ve arkadaşları Cr(III) ve Cr(VI)'yı birbirinden ayırmak için birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır. Naftalinde etil ksantat ile Cr(VI) iyonlarının oluşturduğu kompleks ile türleme yöntemi geliştirmişlerdir. Kalibrasyon doğrusunu krom(VI) iyonları konsantrasyonu 0–200 µg/L aralığında oluşturmuşlardır. Yöntemin standart sapmasını % 3,1, tayin sınırını ise 0,5 µg/L olarak hesaplamışlardır. Toplam krom tayini için ise potasyum bromat kullanılmışlardır (26).

Jianbo ve arkadaşları eser miktardaki germanyumun tayini için on-line birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Germanyum Ni(OH)<sub>2</sub> çökeleği ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiştir. Çökelek % 20'lik (v/v) fosfat asit solüsyonuyla elüe etmişler ve direk olarak HG-AFS'de tayin edilmişlerdir (27).

Esteban ve arkadaşları, nehir suyundaki eser elementlerin kantitatif tayinleri için alevli AAS'yi kullanmışlardır. Bu metot, sodyum hidroksit ile metal hidroksitlerinin zenginleştirilmesi ve nitrik asitte çözülmesine dayanmaktadır. Alevli AAS ile elde edilen gözlenebilir sınırları, Zn, Cu, Ni ve Pb için 0,1, 0,3, 0,5 ve 0,5 µg/L'dir (28).

Nakamura ve arkadaşları, Zr(OH)<sub>4</sub> ile birlikte çöktürme yöntemi kullanarak GFAAS ile doğal sularda eser düzeydeki Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb'un tayinini yapmışlardır.

Zirkonyum çözeltisi su örneğine ilave edilmiş ve Zr(OH)<sub>4</sub> içeren çökelek, 600 °C ısıtılmış kül fırınında kül edilmiştir. Çökelekten alınan 1 mg'lık bir örnek miktarı grafit tüpe koyularak grafit fırınlı AAS'de tayin edilmiştir (29).

Akagi ve Haraguchi, deniz suyunda bulunan eser düzey elementleri, galyum hidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Galyum iç standardı kullanılarak Al, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y ve Pb tayin edilmiştir (30).

Hiraide ve arkadaşları, su örneğinde nanogram seviyesinde bulunan Cu, Cr ve Mn elementlerini pH 9,5'da indiyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle doğrudan grafit fırınlı AAS'de tayin etmişlerdir. Daha sonra bu çalışmanın bir benzeri Hiraide ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan amaç suda bulunan nanogram seviyesindeki kadmiyumun indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesinde kullanılan indiyumun zemin absorpsiyonu yapması nedeniyle miktarının azaltılmasıdır. Çalışmada ölçümler grafit fırınlı AAS'de yapılmıştır (31).

Döner ve Ege deniz suyunda ve mineral sularda Cu, Cd, Pb tayini için alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlar ve bu elementleri alevli AAS'de tayin etmişlerdir (32).

Atık suda Sn(II), Pb(II) ve Sb(III) eser elementlerinin tayini için, galyum fosfat toplayıcı çökeleğini kullanarak birlikte çöktürüp grafit fırınlı AAS ile Kagaya ve arkadaşları tayin etmişlerdir. Kursun için bağıl standart sapma % 0,54, gözlenebilme sınırı 0,2 ng /mL bulunmuştur (33).

İndiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra diferansiyel puls polagrafisi (DPP) ile sularda kurşun tayini Kagaya ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çeşitli doğal örneklerde indiyum ve kurşunun derişimleri tayin edilmiştir (34).

Fujino ve arkadaşları, deniz suyundaki itterbiyumu GFAAS ile tayin etmişlerdir. Bu yöntemde itterbiyumu, Fe(III) hidroksit ile birlikte çöktürmüş ve çökeleği HCL ile çözmüşlerdir. Fe(III) iyonları, 2,6-dimetil-4-heptanon ile ekstraksiyon yapılarak organik faza alınmıştır. Sulu faz, doğrudan grafit fırınlı atomlaştırıcıya enjekte edilmiştir (35).

Şahin ve arkadaşları, eser düzeyde bulunan Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını indiyum hidroksit ile birlikte çöktürmüşlerdir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır. Kantitatif birlikte çöktürme için çeşitli analitik değişkenleri araştırmışlardır. Yöntemi çeşitli deniz suyu, atık su gibi doğal su örneklerindeki analit iyonlarının tayinine uygulamışlardır (36).

Atsumi ve arkadaşları, kaplıca sularında eser düzeydeki kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir (37).

## **2.7. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ**

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Temel ilkeleri 19. yy.dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra'da Massmann'ın çalışmalarından sonra Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok

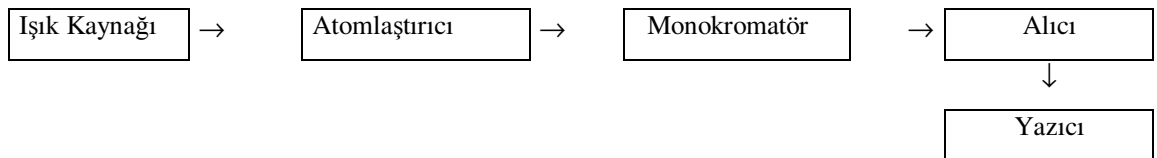
popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır. Bir örnekteki analit tayini için atomik spektroskopi tekniklerinin seçiminde aşağıdaki ölçütlere dikkat edilir.

- Gözlenebilme sınırı ve çalışma aralığı,
- Analit derişimi,
- Girişimler,
- Tek element veya çok element analizi,
- Karmaşıklık,
- Kolaylık,
- Maliyet.

Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Alevin kullanılması çok eskidir. Bu yüzden alev çok iyi incelenmiş ve hakkında ayrıntılı bilgiler edinilmiştir (38-40).

### 2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği absorpsiyon ortamı, monokromatör ve alıcı gibi kısımlardan oluşur. AAS'nin blok şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. AAS'nin Blok Şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorban ölçülür (41-42).

### **Işık Kaynağı**

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Uygulanan 100–400 V'luk gerilimde 2–40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içindeki inert gaz iyonlaşır. Oluşan gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluşturur. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılır. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Şekil 2.2.).



**Şekil 2.2.** Oyuk Katot Lambası

### **Atomlaşma ve Absorpsiyon Ortamı**

Atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlarda temel düzeyde atomlar oluşturmaktır. Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır

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

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

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/ Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 2.1'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Alevle atomlaştırmada atomlaştırıcının etkinliği üç ana bölüme bağlıdır. Bunlar sisleştirci (Nebulizer), püskürtme ocağı (Spray chamber) ve alev başlığıdır. Bu kısımlar kullanılan aletten alete farklılıklar göstermesine karşın hepsinde de amaç, sıvı örneklerin herhangi bir değişim ve girişime yol açmadan en etkili biçimde aleve taşınmasıdır. Örnek, aleve sisleştirci sistemler vasıtasıyla gönderilir.

**Tablo 2.1.** Alev Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
	Diazotoksit	2800
	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
	Diazotoksit	2690
	Oksijen	2660
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

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

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

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

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

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

**Alevsiz Atomlaştırıcılar:** Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı, grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.



### **Monokromatör**

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

### **Alıcı**

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

### **2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle 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, 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 çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

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

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

#### **Matriks Girişimi**

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

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı saponin türü (Örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Diğer bir yöntemde standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

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

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

### **Kimyasal Girişim**

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Örneğin kalsiyum analizinde, fosfat anyonunun veya alüminyum katyonunun sinyali azaltıcı etkisi, atomlaşmanın kalsiyum fosfat veya kalsiyum alüminat alüminyum fosfat üzerinden olur ve atomlaşma oranının bu kararlı bileşiklerde az olmasına bağlanır. Atomlaşma oranı, daha yüksek sıcaklıkta alev, örneğin azot protoksit/asetilen alevi kullanarak veya bu anyon veya katyonlarla daha kararlı bileşik yapan, örneğin lantanyum ilave edilerek  $La_3PO_4$  çöktürülerek bu tür girişim azaltılabilir. Magnezyum analizinde de alüminyumun, sinyali azaltıcı etkisi gözlenmiştir. Stronsiyum ilavesi sinyali artırmaktadır. Sodyum analizinde de atomlaştırıcıda NaOH'e dönüşüm nedeniyle, atomlaşma % 100 olmamaktadır.

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

Uçucu bileşiklerin analizinde ise, bazı katyon veya anyonlar ilave edilerek uçuculuğu önlenir ve külleme basamağında kayıplar azaltılabilir. Bu yöntem matriks değiştirme yöntemi denir. As, Se, Sb gibi elementlerin analizinde nikelin sinyali artırıcı etkisi buna örnek verilebilir.

### **İyonlaşma Girişimi**

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



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

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

### **Spektral Girişim**

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

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alevin dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak ta adlandırılan "grafit fırınlar" dır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve çok daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahip sistemlerdir. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük hacimlerle (5–50 µl) çalışılabilir. Bu sistemlerin kullanılmasıyla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması ve atomun alev gazları ile seyrelmemesi nedeniyle bu tür sistemlerde duyarlılık aleve nazaran daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum UV'ye (<200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boyundaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün olmazken inert gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcının kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca elektrotermal atomlaştırıcılar da katı örneklerin analizlerini yapmak da mümkündür.

### Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birinci analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorpsiyonları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorpsiyonu 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 hat 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 absorpsiyonu ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği geliştirilmiştir.

**Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi:** Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorpsiyon ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorpsiyonu ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorpsiyon elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir  $D_2$  (döteryum), bir de  $D_2 + OKL$  ışını devreye sokmaktadır.

**Zeeman Yöntemi:** manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen  $\pi$ -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler  $\sigma_+$  ve  $\sigma_-$  bileşenleri olup  $\pi$ 'nin iki yanında simetrik ( $\pi$ 'den  $\sim 0.01$  mm farklı) olarak yer alır.  $\pi$  ve  $\sigma$  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  $\pi$ -bileşeni, bir  $\sigma_-$ -bileşeni ile etkileşerek absorpsiyon verir.  $\pi$ -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorpsiyonları toplamı,  $\sigma_-$ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorpsiyonu ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorpsiyondur.

**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 absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak ta bilinir (41).

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

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

#### 3.1. GEREÇ

##### 3.1.1. Kullanılan Aletler

**Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi:** Bu çalışmada ağır metal tayinleri TÜBİTAK desteği ile laboratuvarımıza alınan Varian AA240 ve Perkin Elmer 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Çalışmada uygulanan parametreler Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

**Analitik terazi:** Kullanılacak kimyasalların tartımları OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

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

**Santrifüj:** Deneysel çalışmalar süresince TÜBİTAK desteği ile laboratuvarımıza alınan ALC marka PK 120 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

**Deiyonize su Cihazı:** Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Human marka RO 180 model saf su cihazı kullanılmıştır.

**Tablo 3.1.** Perkin Emler 3110 model Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler

Element	Dalgaboyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Fe	248,3	0,2	30
Pb	283,3	0,7	15
Ni	232,0	0,2	30
Cd	228,8	0,7	8

**Tablo 3.2.** VARIAN AA240 model Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler

Element	Dalgaboyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Fe	248,3	0,2	5
Pb	217,0	1,0	4
Ni	232,0	0,2	4
Cd	228,8	0,5	10

### 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı

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

**% 0,1'lik Bakır (II) nitrat çözeltisi:** 0,1 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  katısı tartıldı, bir miktar saf su ile çözüldükten sonra içersine iki damla der. $\text{HNO}_3$  ilavesinden sonra hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

**Stok Çözeltiler:** Stok çözeltiler tayin edilecek elementlerin nitrat tuzlarından derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik  $\text{HNO}_3$  ile hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerinden; 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Fe}^{3+}$ , 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Ni}^{2+}$ , 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Cd}^{2+}$ , 40  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Pb}^{2+}$  alınarak son hacmi 100 mL olan ara stok çözeltisi hazırlandı. Günlük olarak kullanılan stok çözeltisi için 1000



$\mu\text{g/mL}$ 'lik metal stok çözeltilerinden;  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  çözeltilerinden 2 mL,  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltilerinden ise 4 mL alınarak hazırlanmıştır. Metal stoklarının ilavesinden sonra son olarak 2 damla derişik nitrik asit ilave edilmiştir.

**1M NaOH çözeltisi:** pH ayarlamada kullanılmak üzere, 4 g NaOH katısından alınarak deiyonize su ile soğuk ortamda çözümlenerek son hacmi 100 mL ye tamamlanmıştır.

**0,1M NaOH çözeltisi:** pH ayarlamada kullanılmak üzere, hazırlanmış olan 1 M NaOH çözeltilerinden 5 mL alınıp deiyonize su ile son hacmi 50 mL' ye tamamlanmıştır.

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

**AAS'de Kullanılan Standartlar:** Yapılan deneysel çalışmalarda 6 adet standart kullanılmıştır. Kullanılan bu standartlar analitlerin artan miktarlarında hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce her bir analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Fe, Ni ve Pb için 100 ppm ( $\mu\text{g/mL}$ )'lik arastok çözeltileri, Cd için ise 20 ppm ( $\mu\text{g/mL}$ )'lik arastok çözeltisi hazırlanmıştır. Fe, Cd ve Ni analitleri için arastok çözeltilerinden; 0,25 mL, 0,50 mL, 0,75 mL, 1,00 mL, 1,25 mL, 1,50 mL şeklinde artan miktarlar alınarak son hacimleri 1 M  $\text{HNO}_3$  ile 100mL' ye tamamlandı. Pb için arastok çözeltilerinden; 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL, 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL şeklinde artan miktarlarda alınarak son hacimleri 1 M  $\text{HNO}_3$  ile 100 mL ye tamamlandı.

**Tablo 3.3.**AAS için Hazırlanan Standartlar

	Fe, Ni	Cd	Pb
1.standart( $\mu\text{g/mL}$ )	1	0.2	2
2 standart( $\mu\text{g/mL}$ )	2	0.4	4
3.standart( $\mu\text{g/mL}$ )	3	0.6	6
4.standart( $\mu\text{g/mL}$ )	4	0.8	8
5.standart( $\mu\text{g/mL}$ )	5	1	10
6.standart( $\mu\text{g/mL}$ )	6	1.2	12

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1.Eser Elementlerin Bakır(II)Hidroksit İle Birlikte Çöktürülmesi

Bakır hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözeltiler hazırlandı. Model çalışmalar 50 mL hacimli santrifüj tüplerinde gerçekleştirildi. Tüp içerisine 10 mL kadar deiyonize su kondu, sonra stok metal çözeltilerinden uygun miktarda mikro pipetle; 10 µg Fe(III), 10 µg Ni(II), 10 µg Cd(II), 20 µg Pb(II) alınarak tüp içerisine ilave edildi. Bu çözeltilere 1 mL % 0,1 Cu<sup>2+</sup> çözeltisi ilave edildi ve son olarak 1M ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle pH'sı 9'a ayarlandı. Çökeleği çözelti fazından ayırmak için 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjleme yapıldıktan sonra çökelek dekantasyon ile ayrıldı. Bu çökeleği çözmek amacıyla 0,5 mL der. HNO<sub>3</sub> ilave edildi. Saf su ile son hacim 5 mL olacak şekilde balon jöjeye alındı. Son çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

### 3.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle her bir analit iyonunun geri kazanma veriminin, pH değişimi, bakır(II)nitrat miktarı ve örnek hacmi 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; çökelek dekante edilip 0.5 mL derişik nitrik asitte çözüldükten sonra 5 mL' lik hacme alınan çözeltideki metal iyonunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise; %100 olarak birlikte çöktürme 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 ve tayin edilecek metallerin hidroksitleri halinde çökmesi ortamın pH'sına da bağlı olduğundan, eser elementlerin bakır(II) ile hidroksitleri şeklinde birlikte çöktürülmesinde geri kazanma değerlerinde pH'nın etkisi incelendi. Bu nedenle ağır metal iyonlarını içeren model çözeltilerde pH 8–12 aralığında çalışıldı. Geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Model çözeltilere ilave edilen Cu(II) miktarı 1 mg'dır. Çökelek oluşumu bekleme süresi 10 dk'dır. Fe(III), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

### 3.2.4. Bakır(II) Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde kullanılan bakır(II) miktarının incelenen eser metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. Bekleme süresi 10 dakika olarak ayarlandı. Optimum şartlarda 0–2,0 mg aralığında değişen miktarlarda bakır (II) eklenerek birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

### 3.2.5. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Bakır (II) hidroksit ile birlikte çöktürme çalışmalarında yöntemin optimizasyonu ile ortamın pH'ı ve bakır (II) miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Belirli miktarda analit ve bakır (II) içeren örnek çözeltiler 3 paralel olmak üzere farklı sürelerde bekletilip (0-20 dk.) santrifüjlendikten sonra dekante edilmiş ve çözülüp ölçülmüştür. Analitlerin geri kazanılmasında çökelek bekleme süresinin geri kazanıma etkisi Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### 3.2.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi

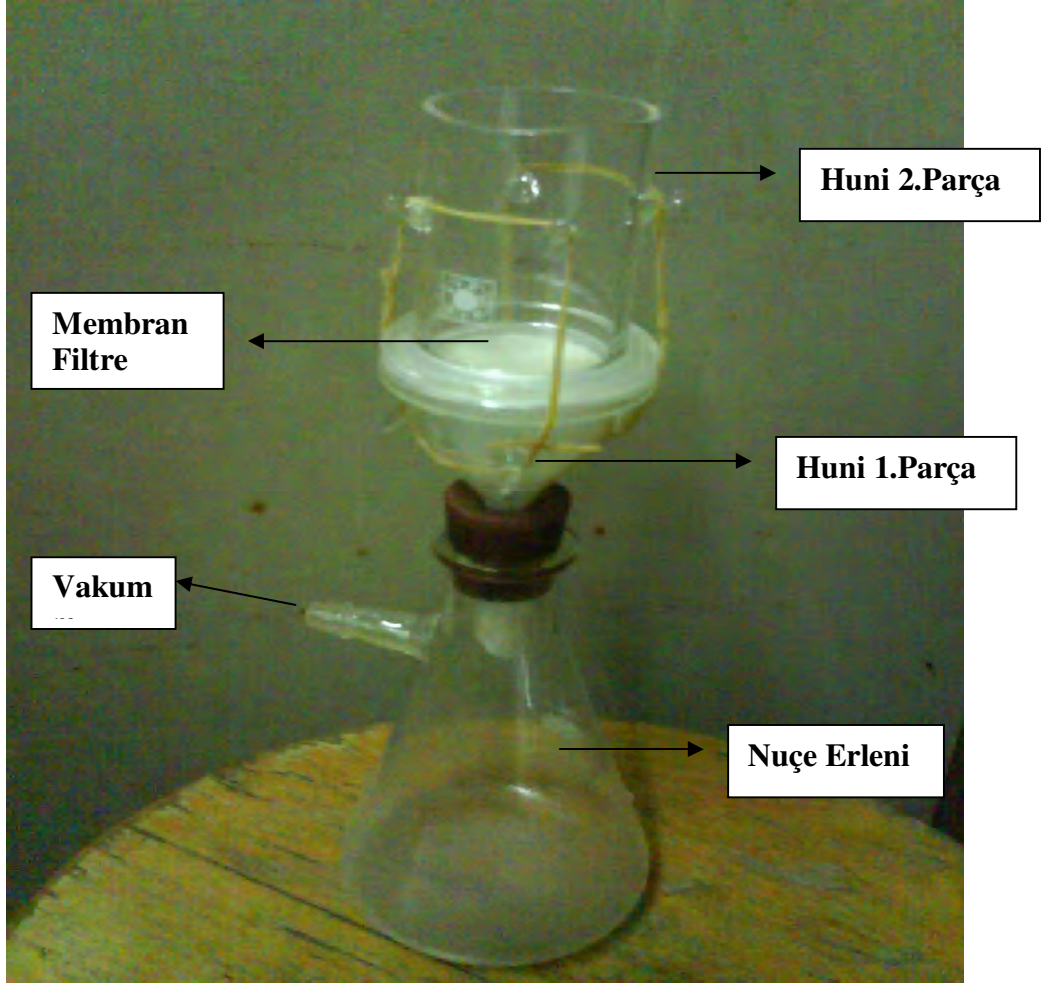
Fe(III), Pb(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının kantitatif tayinleri için santrifüj süresinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada optimize edilmiş miktarlarda % 0,1'lik bakır (II) eklenen model çözeltilerin pH sı 9'a ayarlandıktan sonra 3000 rpm (devir/dk) santrifüj hızında farklı sürelerde (5-25 dk) çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

### 3.2.7.Matriks İyonlarının Etkisi

Bazı alkali ve toprak alkali katyonların ve anyonların ( $K^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) ve geçiş metallerinin (Fe, Ni, Al, Pb, Cr, Co, Cd) geliştirilen bakır (II) ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanımları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir.

### 3.2.8. Örnek Hacminin Etkisi

Yapılan optimizasyon çalışmalarında örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (25-500 mL) model çözeltilerin bakır hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışma esnasında 25 mL ve 50 mL örnek hacimleri için santrifüj cihazı kullanılmıştır.100–500 mL arasındaki örnek hacimleri için ise membran filtreli süzme düzeneği kullanılmıştır. Bu süzme düzeneği, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, membran filtre ve nuçe erleni ile su trompundan oluşmaktadır. Gözenekli disk süzme hunisinin altta bulunan parçasına yerleşmiştir. Kullanılan membran filtre bu gözenekli disk üzerine disk yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra yerleştirildi. Yerleştirme sırasında Sartorius marka selüloz asetat membran filtrenin (çapı 47 mm ve gözenek büyüklüğü 0,22 mikron) kaydırılmadan disk üzerine tam yerleşmesi sağlandı. Membran yerleştirildikten sonra huninin ikinci parçası birincisi üzerine sağlam bir şekilde yerleştirildi. Bu işlemlerden sonra düzeneğe süzme işlemine hazırlandı. Model çözeltiler su trompu yardımıyla bu sistemden geçirilmesiyle analit çökeleği membran filtre üzerinde kaldı. Membran filtre ile çökelek dikkatli bir şekilde behere alındı ve üzerlerine 0,5 mL derişik nitrik asit ilave edilerek 80 °C’de membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 10 mL’ ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Membran Filtreli Süzme Düzenegi

### 3.2.9. Gözlenebilme Sınırı

Tayin edilen analit iyonlarının gözlenebilme sınırlarının belirlenebilmesi için 15 paralel 200 mL kör örneği üzerine geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2,0 mL ye tamamlandı. Çalışılan kör değerlerinin standart sapmalarının üç katı alınarak zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle tayin edilen analit iyonları için gözlenilebilme sınırı değerleri hesaplandı. Yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir.

### 3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması

Bakır (II) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit eklenip geri kazanılabilirliği test edildi. Gerçek örnek olarak Erciyes Üniversitesi şebeke suyu, çeşitli markalarda maden ve şişe suları kullanılmıştır. Örnekler üzerine Fe, Ni, Cd'dan 5, 10, 15 µg, Pb'den ise

10, 20, 30 µg analit eklendi. Yöntem uygulandı ve son hacimde bulunan analitler AAS'de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

### **3.2.11. Analitik Saflıkta Tuz Örneklerinden ve Yemek Tuzundan Analitlerin Geri Kazanılması**

Analitik saflıkta bulunan NaCl ve KCl tuzlarından ve ayrıca yemek tuzundan yaklaşık 0,1 gram (0,1 mg duyarlıkla) tartılıp saf suda çözüldükten sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda (Fe, Ni, Cd'dan 5,10,15 µg, Pb'den ise 10,20,30 µg) analitlerden eklenerek uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

### **3.2.12. Çeşitli Doğal Su Örneklerine Yöntemin Uygulanması**

Farklı çeşitte maden sodası örneklerinin ve çeşme suyunun 200 mL'sine yöntem uygulandı. Alınan 200 mL su örnekleri üzerine 1 mL % 1' lik bakır (II) çözeltisi ilave edilip pH'sı 9'a ayarlandı. Hazırlanan örnekler membran filtreli süzme düzeneğinden geçirildi ve filtre üzerinde kalan çökelekler 0,5 mL der.HNO<sub>3</sub> ilavesiyle ısıtıcıda yakılarak kuruluğa yakın uçuruldu. Son hacim 2 mL' ye tamamlanarak AAS'de tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.11'de verilmektedir.

## **4. BULGULAR**

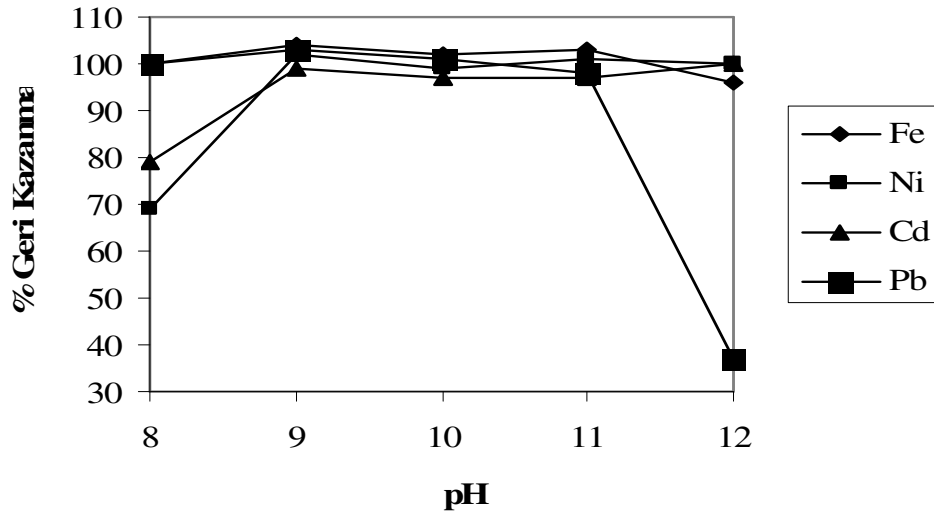
Taşıyıcı metal olarak Bakır(II) kullanılarak Fe(III), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için optimum şartların belirlenmesinde bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları aşağıdaki şekil ve tablolarla verilmektedir.

### **4.1.ANALİTLERİN BAKIR(II)HİDROKSİT İLE BİRLİKTE ÇÖKMESİNDE pH'NIN ETKİSİ**

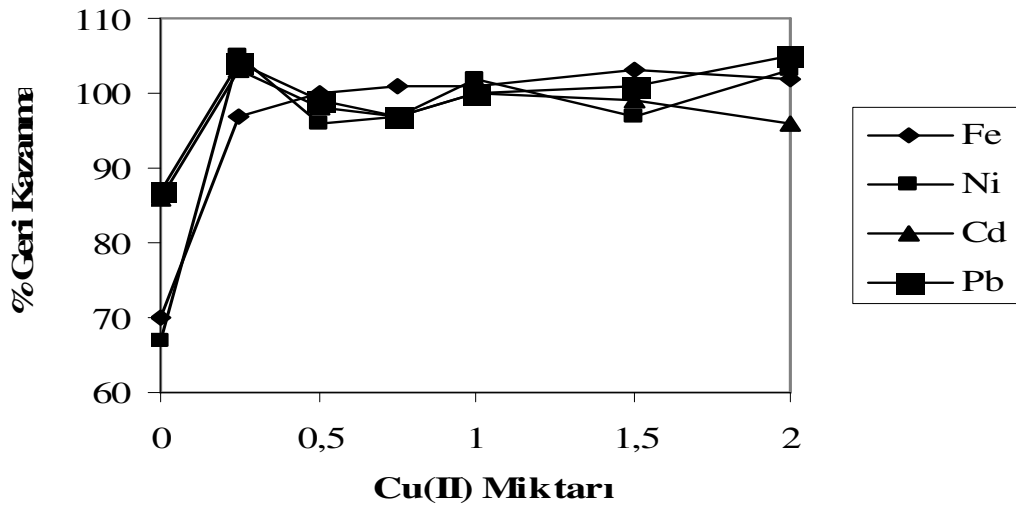
Yapılan deneysel çalışmalarda da pH 9,10 ve 11 de analitlerin geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Ancak pH 8 ve 12'de analit iyonlarının geri kazanma değerleri kısmi olarak kantitatif değildir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 9 'da devam edilmesi uygun görülmüştür.

### **4.2.BAKIR(II) MİKTARININ GERİ KAZANMAYA ETKİSİ**

Bakır(II) ilavesi olmadan yapılan deneysel çalışmalarda % geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı tabloda görülmektedir. Daha sonra çeşitli miktarlarda bakır(II) ilavesiyle oluşan bakır(II)hidroksit oluşumu ile tayin edilen elementlerin geri kazanma değerlerinin kantitatif (% 95-% 105) olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel çalışmalarımızda bakır (II) kullanımının gerekliliğini göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda çalışmalara 1 mg bakır (II) ilavesiyle devam edilmiştir.



Şekil 4.1. Geri Kazanma Değerlerine pH'nın Etkisi



Şekil 4.2. Tayin Edilen Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Bakır(II) Miktarının (N=3)

### 4.3.ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ

Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi, çökelek bekleme süresinin analit geri kazanımları üzerinde etki göstermediği, yöntemin çalışıldığı pH değeri ayarlandığı anda çökeleğin oluştuğu ve analitlerin de aynı zamanda taşıyıcı çökelek ile birlikte çöktüğü



anlaşılmıştır. Elde edilen bütün sonuçlar kantitatifdir. Bundan sonraki çalışmalara 10 dk. çökelek oluşum süresiyle çalışılmaya karar verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Çökelek Oluşum Süresinin Geri Kazanma Etkisi (N=3)

Bekleme Süresi (dak.)	Geri Kazanma (%)			
	Fe	Ni	Cd	Pb
0	101±3	97±4	100±3	103±3
5	101±3	97±1	101±3	105±2
10	98±1	98±2	100±4	99±1
15	102±1	97±3	99±1	97±4
20	104±3	98±3	99±2	100±4

#### 4.4.SANTRİFÜJLEME SÜRESİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ

Yapılan bu çalışmada santrifüj süresinin analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmektedir. Deneysel çalışmaların başlangıcında uygulanan 15 dk. santrifüjleme süresinin devamına karar verilmiştir.

**Tablo 4.2.**Santrifüj Süresinin Geri Kazanma Etkisi

Santrifüjleme Süresi (dak.)	Geri Kazanma (%)			
	Fe	Ni	Cd	Pb
5	99±5	96±1	100±1	105±1
10	100±1	96±2	96±4	100±2
15	100±1	97±2	98±5	95±5
20	100±2	100±5	99±1	100±3
25	99±1	98±3	100±1	105±1

#### 4.5.MATRİKS İYONLARI ETKİSİ

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş

metallerinin (Fe, Ni, Al, Pb, Cr, Co, Cd) ise eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir.

**Tablo 4.3.** Matriks İyonlarının Geri Kazanmaya Etkisi

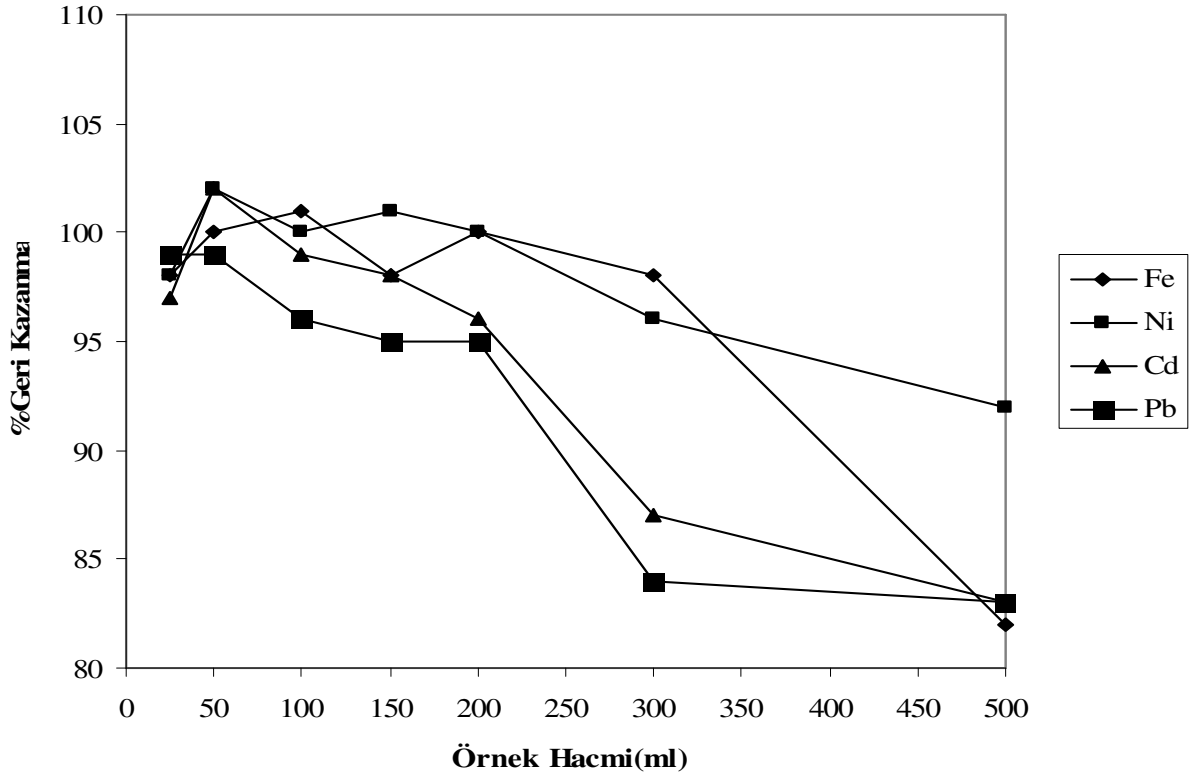
İyon	Eklendiği Tuz	% Geri Kazanma				
		Derişim (mg/l)	Fe	Ni	Cd	Pb
Na <sup>+</sup>	NaCl	5000	95±1	95±2	101±1	96±3
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1250	101±2	101±2	102±2	98±3
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	500	99±4	98±4	103±1	102±3
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	500	105±3	96±1	98±1	98±1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaSO <sub>4</sub>	1250	97±3	97±3	100±1	96±4
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	7	-	96±3	100±3	102±3
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7	99±4	-	100±1	100±4
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7	98±1	106±4	-	98±3
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7	105±4	105±4	101±3	99±4
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	104±4	101±4	104±4	-
Al <sup>3+</sup>	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	7	106±1	95±1	96±4	95±1
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	7	102±3	106±4	96±1	105±1

#### 4.6.ÖRNEK HACMİNİ ETKİSİ

Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil.4.3’de verilmiştir. Fe(III) ve Ni(II) iyonları 300 mL’ ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonları ise 200 mL’ ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Çözeltiler son hacmi olarak 2 ve 5 mL ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 500 µL derişik HNO<sub>3</sub> de çözülen membran ve çökeleğin hacmi sırasıyla 2 ve 5 mL ye tamamlanmıştır.

Analit iyonlarının hepsi 2 ve 5 mL son hacimde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu değerler göz önüne alınarak hesaplanan zenginleştirme faktörleri; Cd ve Pb metalleri için 100; Fe ve Ni metalleri için ise 150’dür

Şekil 4.3. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi (N=5)



#### 4.7.GÖZLENİLEBİLME SINIRI

Tayin edilen analitlerin gözlenebilirlik sınır değerleri ( $\bar{x}_{ortalama} + 3S$ )/Z.F.) hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 4.4.Gözlenebilirlik Sınır Değerleri

Element	Gözlenebilirlik Sınırı ( $\mu\text{g/L}$ )
Fe	11
Pb	7
Ni	3
Cd	2

#### 4.8. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDE ANALİTLERİN GERİ KAZANILMA DEĞERLERİ

Tablolardaki sonuçlardan da görüldüğü gibi son hacme alındıktan sonra AAS'de tayin edilen analitlerin eklenen miktarlarının geri kazanma değerlerinin kantitatifdir.

**Tablo.4.5.** Çeşme Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması (N=3)

<b>Çeşme Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklenen (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	5,1	101±1
	10	10,3	103±1
	15	14,8	99±2
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	9,8	98±3
	15	15,0	100±1
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	5,1	102±3
	10	9,5	95±1
	15	14,4	96±3
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	9,6	96±1
	20	19,0	95±1
	30	30,3	101±4

**Tablo.4.6.** Şişe Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması (N=3)

<b>Şişe Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklene (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	5,2	103±1
	10	10,0	100±4
	15	14,8	99±2
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	9,8	98±4
	15	14,4	96±1
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	9,5	95±2
	15	14,2	95±2
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	10,5	105±4
	20	20,4	102±3
	30	30,3	101±4

**Tablo.4.7.. Maden Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması (N=3)**

<b>Maden Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklene (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	4,8	96±1
	10	10,0	100±4
	15	14,8	99±2
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	4,7	94±5
	10	9,5	95±1
	15	14,1	94±2
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	4,7	95±2
	10	9,8	98±1
	15	14,2	95±1
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	10,0	100±5
	20	20,6	103±4
	30	28,5	95±2

#### **4.9.ANALİTİK SAFLIKTA TUZ ÖRNEKLERİNDE VE YEMEK TUZUNDA ANALİTLERİN GERİ KAZANILMASI**

Belirli miktarda alınan çeşitli tuz örneklerine farklı miktarlarda analit ekleyip yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.8, 4.9, 4.10'da görüldüğü gibi kantitatifdir.

**Tablo 4.8.** Analitik saflıktaki NaCl'den Geri Kazanma (N=3)

<b>Sodyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklene (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	4,9	98±3
	10	9,8	98±1
	15	14,5	97±1
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	10,0	100±1
	15	14,4	96±3
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	4,9	98±1
	10	9,9	99±1
	15	14,4	96±1
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	9,7	97±4
	20	19,6	98±2
	30	28,8	96±1

**Tablo 4.9.** Analitik saflıktaki KCl'den Geri Kazanma (N=3)

<b>Potasyum Klorürden Geri Kazanma Değerleri</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklene (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	10,5	105±2
	15	15,3	102±2
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	5,0	100±1
	10	9,6	96±1
	15	15,0	100±3
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	4,9	99±1
	10	9,8	98±1
	15	14,4	96±2
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	10,0	100±1
	20	20,0	100±1
	30	30,0	100±1



**Tablo 4.10.** Yemek Tuzundan Geri Kazanma (N=3)

<b>Yemek Tuzundan Geri Kazanma Değerleri</b>			
<b>Analit</b>	<b>Eklenen (µg)</b>	<b>Bulunan (µg)</b>	<b>% R</b>
<b>Fe</b>	0	-	-
	5	4,9	98±3
	10	9,8	98±1
	15	14,7	98±1
<b>Ni</b>	0	-	-
	5	5	100±1
	10	9,8	98±3
	15	14,4	96±3
<b>Cd</b>	0	-	-
	5	4,9	99±1
	10	9,8	98±1
	15	14,4	96±1
<b>Pb</b>	0	-	-
	10	9,7	97±4
	20	19,4	97±1
	30	30,3	101±1

#### 4.10.ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANMASI

Doğal su örneklerinin 200 mL' sine analit eklenmeden yöntem uygulanarak yapılan bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki tabloda verilmektedir. Sonuçlar % 95 Güven Aralığı ile birlikte verilmiştir.

**Tablo 4.11.** Doğal Sularda Doğrudan Tayin Yöntemi (N=3)

<b>Örnek Adı</b>	<b>Bulunan Miktar (µg/L)</b>			
	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
<b>Beypazarı maden suyu</b>	23,8 ± 4,8	8,3 ± 1,0	3,2 ± 0,8	9,5 ± 1,3
<b>Freşa maden suyu</b>	26,6 ± 2,4	7,7 ± 2,8	2,5 ± 0,3	GSA
<b>Talas ev çeşme suyu</b>	GSA	GSA	GSA	GSA

## 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. Zenginleştirme için sıkça kullanılan teknikler; iyon değiştirme, elektrobiriktirme, sıvı sıvı ekstraksiyonu, adsorbent ekstraksiyonu ve birlikte çöktürmedir. Sulu bir çözeltide 1 mg/L düzeyden daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme yöntemleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi neredeyse mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementlerin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsada, çözeltilin aşırı doygun olması, koloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktartlı çökelekler, geleneksel çöktürme yöntemlerinin kullanımını engeller. Bu nedenlerle, genel olarak eser elementlerin çöktürülmesi ve matriks bileşenlerinin çözeltide kalmasına dayanan birlikte çöktürme yöntemi hem etkin hemde basit bir yöntemdir.

Bu çalışmada, birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak bazı eser elementlerin tayin öncesi zenginleştirilmeleri için bakır (II) hidroksitin toplayıcı çökelek olarak uygun olup olmadığı incelendi. Çözeltide bulunan analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Bakır (II) hidroksit ile birlikte çöktürme tekniği ile Fe(III), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları kantitatif olarak tayin edildi.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; reaktif miktarı, örnek hacmi ve yabancı iyon (matriks) etkileridir. Analitlerin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak, % 105 ise üst 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.

Ana çökelek olarak bakır (II) iyonlarıyla beraber çökmesini istediğimiz diğer eser metallere çökmesi ortamın pH'sına bağlı olduğundan, metal iyonlarının bakır (II) ile beraber hidroksitleri halinde çökmeleri için pH'nın etkisi incelendi. Bunun için eser metal ihtiva eden model çözeltilerde 8–12 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu çalışmada model çözeltilere eklenen bakır (II) miktarı 1 mg'dır. Çökelek oluşması için 10 dakika beklenmiştir. Her bir pH değeri için üç paralel çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 9'a kadar analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. 9-11 aralığında ise bütün analit iyonları için kantitatif geri kazanma sağlanmıştır. Bu sonuçların doğrultusunda bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 9 olarak belirlenmiştir.

Birlikte çöktürme yönteminde incelenen analit iyonlarının geri kazanma verimlerine bakır (II) miktarının etkisi Şekil 4.2'de verilmiştir. Model çözeltilerin pH'sı 1 M NaOH ile 9'a ayarlandıktan sonra 0-2 mg'lık bakır(II) iyonları eklenerek zenginleştirme işlemi uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre, bakır (II) ilavesi olmadan yapılan çalışmalarda analitlerin geri kazanmalarının kantitatif olmadığı görülmektedir. Bu sonuç yöntemimizde bakır (II) ilavesinin gerekli olduğunu göstermiştir. Diğer yandan 0,25-2 mg aralığında bakır (II) ilavesiyle, tayin edilen analitlerin geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmaların sonucunda kullanılacak bakır (II) miktarının 1 mg olmasına karar verilmiştir.

Tablo 4.1'de incelenen analitlerin geri kazanma değerlerinin çökelek oluşum süresi ile değişimi görülmektedir. Model çözeltilere optimize edilmiş şartlar uygulandıktan sonra 0-20 dk. aralığında çökelekler bekletilip santrifüjlenmiştir. Santrifüjlendikten sonra çökelek dekantasyon ile ortamdaki ayrılıp çözülerek ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde çökelek bekleme süresinin analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde

bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. İncelenen aralıkta elde edilen bütün sonuçlar kantitatifdir. Yapılan çalışmalarda 10 dakika çökelek oluşumu için beklenmiştir.

Fe(III), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) analit iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi incelendi. Model çözeltiler 5-25 dk. aralığında 3500 rpm de santrifüjlendi ve daha sonra dekante edilerek AAS'de ölçüldü. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi santrifüjleme süresinin analitlerin geri kazanma değerlerine etki etmediği belirlenmiştir. Çalışmaların 3500 rpm hızda 10 dakika santrifüjlenerek devam edilmesine uygun görülmüştür.

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  gibi katyon ve anyonların geliştirilen bakır hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen demir, kurşun, nikel ve kadmiyum iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Tablo 4.3'de görüldüğü gibi  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonları için doğal sularda buldukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Fe, Ni, Co, Cd, Pb, Al, Cr 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. Tabloda da görüldüğü gibi yüksek matriks etkilerinde bile yöntemin geri kazanımlarının uygun olduğu gözlenmiştir.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisini incelemek için optimum şartlarda hazırlanan farklı hacimlerde (25-500 mL) model çözeltilerin bakır(II) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. 100 mL'ye kadar olan çalışmalar santrifüj ile yapıldı. 100 mL den büyük hacimli çalışmalar için ise membran filtreli süzme düzeneği kullanılmıştır. Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Fe(III) ve Ni(II) iyonları 300 mL' ye kadar, Pb(II) ve Cd(II) iyonları ise 200 mL'ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Son çözelti hacmi 2, 5 ve 10 mL'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 0,5 mL derişik  $HNO_3$ 'de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 2, 5 mL 'ye tamamlanmıştır. Analit iyonlarının hepside 2, 5 mL' ye son hacimde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar ışığında zenginleştirme faktörleri Cd ve Pb için 100; Fe ve Ni için ise 150 olarak hesaplanmıştır.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınır tayinleri için 15 paralel 200 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2,0 mL ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. Gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla demir (III), nikel (II), kadmiyum (II) ve kurşun (II) için 11, 3, 2 ve 7 µg/L dir.

Yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile doğal su örneklerine analit eklemesi yapıldı. Bu amaçla 10 mL çeşme, şişe ve maden suyuna demir, nikel ve kadmiyumdan 0, 5, 10 ve 15 µg, kurşundan ise 0, 10, 20 ve 30 µg eklendi. Yöntem her bir çalışmaya üç paralel olarak uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. Tablolarda verilmiş olan sonuçlarda da görüldüğü gibi su örneklerine eklenen analitlerin geri kazanma değerleri kantitatifdir. Geri kazanmalarda elde edilen bu kantitatif değerler yöntemimizin doğruluğunu göstermektedir.

Analitik saflıktaki sodyum ve potasyum klorürden 0,1 gram tartılıp saf suda çözüldükten sonra geliştirilen yöntem değişik miktarlarda (demir, nikel ve kadmiyumdan 0, 5, 10 ve 15 µg, kurşundan ise 0, 10, 20 ve 30 µg) eklenerek uygulandı. Analitler alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçları Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Su örneklerinde olduğu gibi tuz örneklerinde de uygulanan yöntemle elde edilen analit geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Beypazarı ve Freşa isimli maden sularının ve Talas ev çeşme suyunun 200 mL'si alınarak geliştirilen yöntem uygulandı. Alınan 200 mL su örnekleri üzerine 1 ml %0,1' lik bakır (II) çözeltisi ilave edilip pH'sı 9'a ayarlanan örnekler memrandan süzölmüş, üzerinde çökeleklerin toplandığı memebran filtre ısıtıcı üzerinde der.HNO<sub>3</sub> ile çözülmüş ve daha sonra AAS'de ölçölmüştür. Sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir. Tablo 4.11 incelendiği zaman; Beypazarı maden suyunda Fe(III), Ni(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarının gözlenilebilme sınır değerlerinin üstünde değerler elde edilmiştir. Freşa maden suyunda ise Beypazarı maden suyundaki değerlere yakın değerler elde edilmiştir. Sadece Pb(II) iyonları gözlenebilme sınır değerlerinin altındadır. Talas'dan alınan çeşme suyunda yöntemimizin uygulanmasıyla yapılan analizde tayin edilen eser metal iyonlarının tamamı gözlenilebilme sınırının altındadır.

Birlikte çöktürme yöntemiyle yapılmış diğer çalışmaların bir bölümü ile geliştirdiğimiz yöntemin karşılaştırılması Tablo 5.1’de verilmiştir. Yapılan çalışma diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemin bağıl standart sapması literatür 22 ve 44 numaraları ile verilen bazı çalışmalardaki değerlere göre daha iyidir. Zenginleştirme faktörünün ise literatür 16, 22, 43, 44 numarası ile verilen bazı çalışmalardaki değerlerden daha yüksek bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırının diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle yapılmış olan bu çalışma hızlı, basit ve literatürle karşılaştırıldığında bağıl standart sapması diğer yöntemlerle yarışabilecek düzeydedir. Zenginleştirme faktörünün literatürdeki çoğu çalışmaya göre daha yüksek olması ve yine bazı çalışmalara göre daha fazla elementin kantitatif olarak elde edilebilir olması yöntemin uygun olduğunu göstermektedir.

Birlikte Çöktürme ile Yapılmış Bazı Çalışmaların Karşılaştırılması							
Analit	Teknik	Sistem	Z.F.	GS (µg/L)	% R.S.D	% R	Ref.
Cu,Co,Pb,Cd,Fe, Mn,Ni	FAAS	Seryum (IV) hidroksit	150	0.18-1.56	-	92-100	(43)
Cu,Fe,Ni,Pb,Mn Zn,Cd,Cr	FAAS	Kobalt DDTC	225	4-64	-	≥ 95	(43)
Cu,Fe,Ni,Co,Pb, Cd,Mn,Cr	FAAS	Samaryum hidroksit	10	1.1-0.99	-	95-100	(43)
Cd,Cu,Pb	FAAS	Bizmut-MPDC	200	0.18-0.50	-	92-100	(43)
Pb	-	Mangan dioksit	-	3.2	<5	-	(16)
Cd,Cu,Pb	-	Alüminyum hidroksit	125	3-16	2-3	-	(16)
Fe,Bi,Pb	-	Yitrium fosfat	-	0.008-0.137 µg	1.2-4.1	-	(16)
Fe,Pb,Co,Cr,Mn Ni,Cd,Au,Bi,U,Th	-	Cu(II)-9-fenil-3-flor	30	0.05-12.9	<2.8	-	(16)
Cd,Ni,Pb	-	Cu(II)-DDTC	22-45	0.23-3.2	<3	-	(44)

Birlkte Çöktürme ile Yapılmış Bazı Çalışmaların Karşılaştırılması							
Analit	Teknik	Sistem	Z.F.	G.S. (µg/L)	% R.S.D	%R	Ref.
Cu,Co,Pb,Cd,Ni	-	Seryum (IV) hidroksit	375	0.18-7.0	<9	-	(44)
Cr	-	Pd/8-kuinoinol / tannik asit	-	0.020	-	-	(44)
Pb,Co,Cu,Ni,Cd,Mn	-	disporsiyum (III) hidroksit	250	14.1-25.3	<10	-	(44)
Co,Mn	-	Cu(II)-8-hidroksikinolin	25	0.86-0.98	<10	-	(44)
Al,Cd,Mo,V,W,Ti, Zn Au,Bi,Co,Cu,Fe,Ni,Pb, Pd	AAS/ ICP-AES	Mangan dioksit	80	5-8	8	-	(22)
Fe,Ni,Cd,Pb	AAS	Bakır(II) hidroksit	100-150	2-11	<5	95-105	Tezdeki yöntem



## 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.* 324; 672–677: 1986.
4. Atanassova D, Stefanova V, Russeva E, *Co-precipitative Pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water*, *Talanta*, 47; 1237–1243: 1998.
5. Mincezweski, J, Chwastowska, J, Dybesynski, R. *Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis*, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982.
6. Tokalıoğlu, S, *Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
7. Divrikli Ü, *Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
8. Armađan F, *Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.

9. Saraçoğlu S, Chromosorb–102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri,
10. Soylak M, Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal incelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1993.
11. Vandecasteele C, Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, s.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
12. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>
13. <http://www.wikipedia.com>
14. Zucheng J, Schramel P, Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992; 343: 600–603
15. Zhang L, Morita Y, Sakuragawa A, Isozaki A. Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel–pyrrolidine dithiocarbamate complex, *Anal. Chim. Acta*, 2004; 508: 99–105
16. Aydın F, Soylak M. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples, *Talanta*, 2007; 73: 134–141
17. Sun Y. C, Yang J. Y. Simultaneous determination of arsenic(III, V), selenium(IV, VI), and antimony(III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 1999; 395: 293–300
18. Zhang O, Minami H, Inoue S, Atsuya I. Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry, *Analytica Chim. Acta*, 1999 ; 401: 277-282
19. Elçi L, Saraçoğlu S. Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, *Talanta*, 1998; 45: 1305–1310,
20. Duan T, Kang J, Chen H, Zeng X. Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after Fe(OH)<sub>3</sub> coprecipitation, *Spectrochimica Acta*, 2003;58: 1679–1685
21. Peker K.D.S, Turkoglu O, Soylak M. Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters, *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 73: 345–353

22. Umashankar V, Radhamani R, Ramadoss K, Murty D.S.R. Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for  $\text{KMnO}_4$ , *Talanta*, 2002; 57: 1029–1038
23. Tuzen M, Saygi K.O, Soylak M. Separation and speciation of selenium in food and water samples by the combination of magnesium hydroxide coprecipitation-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 71: 424-471
24. Minamisawa H, Kuroki H, Arai N, Okutani T. Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1999; 398: 289–296
25. Soylak M, Erdoğan N. Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazardous Met.* 2006; 137: 1035–1041.
26. Gopi Krishna P, Mary Gladis J, Rambabu U, Prasada Rao T, Naidu G. R. K. Preconcentrative separation of chromium(VI) species from chromium(III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene, *Talanta*, 2004; 63: 541–546
27. Jianbo S, et al., Determination of Trace Amounts of Germanium by Flow Injection Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with On-line Coprecipitation, *Talanta*, 2002; 56: 711 – 716,
28. Esteban A.M, et al. Determination of Trace Metals in Waters and Compost by On-line Precipitation Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry or Ion Chromatography, *Talanta*, 1999; 48: 959–966
29. Nakamura T, et al. Direct Atomization Atomic Absorption Spectrometric Determination of Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb in Water with Zirconium Hydroxide Coprecipitation, *Analyst*, 1994;119: 1397–1401
30. Akagi T, Haraguchi H, Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation Microsampling Technique, *Analytical Chemistry*, 1990;62: 81-85,
31. Hiraide M, Sheng Chen Z, Kawaguchi H, Coprecipitation of Traces of Heavy Metals with Indium Hydroxide For Graphite-furnace Atomic absorption Spectrometry, *Anal. Sci.* 1991;7: 65–68,

32. Doner G, Ege A, Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta.*, , 2005;547: 14 – 17
33. Zucheng, J, Schramel, P, Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt-dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992; 343: 600–603,
34. Kagaya S, Kosumi S, Ueda J, Differential Pulse Polarographic Coprecipitation Tecnique with Indium Hyroxide, *Anal. Sci.* 1994;10: 83–87,
35. Fujino O, Determination of Ytterbium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation and Solvent Extraction, *Anal.Sci.*,1991; 7: 889-892
36. Sahin U, et al., Determination of trace metals in water samples by flame atomic absorption spectrometry after co-precipitation with  $\text{In}(\text{OH})_3$ , *Chem. Anal.* 2005; 50: 529–537,
37. Atsumi, K., Minami, T., Ueda, J., Determination of Cadmium in Spring Water by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Ytterbium Hydroxide, *Anal. Sci.* 2005;21: 647–649
38. Merritt W, Setle D. *Instrumental Methods of Analysis*, p.129–138, International Student Edition, New York, 1981.
39. Yıldız A, Genç Ö. *Enstrümantal Analiz*, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1993).
40. Gündüz T, *İnstrümantal Analiz*, s.317 – 332, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990
41. Kuñç Ş, *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler*, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12, 1994.
42. Ebden L, *An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, s. 42 – 57, Hayden, London, 1982.
43. Efendiođlu A, Yađan M, Batı B.  $\text{Bi}(\text{III})_4\text{methylpiperidinedithiocarbamate}$  coprecipitation procedure for separation–pre-concentration of trace metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of hazardous Metarials*, 2007, in press
44. Soylak M, Kaya B, Tuzen M.  $\text{Copper}(\text{II})\text{-}8\text{-hydroxquinoline}$  coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 147: 832- 837

## ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Kars, 1979, Kayseri doğumludur. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2005–2006 eğitim-öğretim yılında Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimi almaya başladı. Yüksek lisans eğitimi halen devam etmektedir.

Adres: Bahçelievler Mh. Park.3.sok. 1/14

Talas/Kayseri.

Tel: 0352 437 30 93

ayshekars@gmail.com