

171210

**SEDİMENT ÖRNEKLERİNİN ULTRASONİK
DESTEKLİ ARDIŞIK EKSTRAKSİYON VE
MİKRODALGA ÇÖZÜNDÜRME YÖNTEMLERİ
İLE KİMYASAL ANALİZE HAZIRLANMASI**

ESRA BAĞDA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2006

**SEDİMENT ÖRNEKLERİNİN ULTRASONİK DESTEKLİ ARDIŞIK
EKSTRAKSİYON VE MİKRODALGA ÇÖZÜNDÜRME YÖNTEMLERİ
İLE KİMYASAL ANALİZE HAZIRLANMASI**

ESRA BAĞDA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2006

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Hikmet ÖZKAN

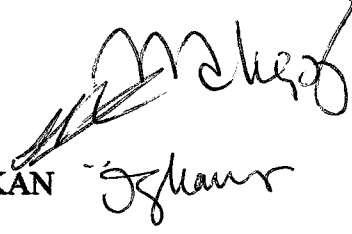
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Üye: Prof. Dr. Hülya GÜLER

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Hikmet ÖZKAN



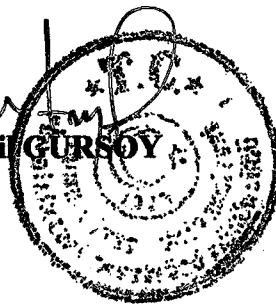
ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

27/02/2006

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Halil GÜRSOY



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**SEDİMENT ÖRNEKLERİNİN ULTRASONİK DESTEKLİ
ARDIŞIK EKSTRAKSİYON VE MİKRODALGA ÇÖZÜNDÜRME
YÖNTEMLERİ İLE KİMYASAL ANALİZE HAZIRLANMASI**

Esra BAĞDA

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Hikmet ÖZKAN

Bu çalışmada, sediment örneklerinin kimyasal analize hazırlanması için yaygın olarak kullanılan BCR (Avrupa birliği referans bürosu) yöntemine ultrasonik etkinin uygulanması araştırılmıştır.

BCR yöntemiyle, toprak ve sediment örneklerinde toksik metallerin toplam derişimlerinin yanında özgül kimyasal formlarının (adsorbe, oksit ve organik bağlı) belirlenmesi de mümkündür. Bununla birlikte yöntemin uygulanmasında her bir adım 16 saat gibi uzun bir sürede tamamlanabilmektedir. Bu çalışmada ise mekanik çalkalama işlemleri yerine ultrasonik prob destekli liçing çözeltileri kullanımıyla sediment örneklerinin kimyasal formları hakkında bilgiler sağlanacağı varsayılmıştır.

BCR yöntemindeki üç adıma ultrasonik süre araştırması (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ve 15 dakikalarda) yapılarak Pb, Zn, Ni, Cr, Mn ve Fe düzeyleri Alevli AAS ve ICP-AES ile belirlenmiştir. Buna göre optimum ultrasonik sürenin 6 dakika olduğu saptanmıştır.

Sediment örneklerindeki ultrasonik destekli BCR (UBCR) yöntemiyle bulunan metal düzeyleri, BCR, Mikrodalga, ve kral Suyu yöntemleriyle de analiz edilerek karşılaştırılmıştır.

UBCR yönteminin doğruluğu, standart referans örnek (Montana soil 2711) üzerinde test edilmiştir. Standart örnek üzerinde UBCR yöntemiyle metal kazanımları, %85 Pb, %90 Zn, %95 Ni, %100 Cr, %94 Mn ve %83 Fe olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sediment örneği, ardışık ekstraksiyon, AAS, ICP-AES.

SUMMARY

Ms. Thesis

**PREPARATION OF SEDIMENT SAMPLES FOR CHEMICAL ANALYSIS
BY ULTRASONIC SUPPORTED SEQUENTIAL EXTRACTION AND
MICROWAVE LEACHING**

by

Esra BAĞDA

Cumhuriyet University, Science Institution Chemistry Department

Supervisor: Assistant Prof. Mehmet Hikmet ÖZKAN

In this study, the suitability of ultrasonic effect on commonly used BCR (Community Bureau of Reference of the European Commission) procedure has been investigated.

Besides providing data about the total amount of toxic metals in soils and sediments, BCR procedure also let information about specific chemical forms of metals. Nevertheless, in this procedure each step takes about 16 hours. It is assumed that using ultrasonic probe instead of mechanical agitation can also provide information about chemical forms of sediment samples.

The ultrasonic time has been investigated for optimum ultrasonification on three steps of BCR procedure. Optimum ultrasonic time was found as six minute. Pb, Zn, Ni, Cr, Mn and Fe levels in sediment samples analyzed with FAAS and ICP-AES.

Metal levels in sediment samples, which were found with UBCR procedure, were also detected by analyzing with BCR, MW and aqua regia methods.

Validity of UBCR procedure was tested by comparing the results with a standard reference samples (Montana Soil 2711). Metal recoveries of standard samples were found as Pb 85%, Zn 90%, Ni 95%, Cr 100%, Mn 94%, and Fe 83 % respectively.

Keywords: Sediment samples, sequential extraction, AAS, ICP-AES.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Kimyasal Analiz.....	1
1.1.1. Analiz Yönteminin Seçimi.....	1
1.1.2.Örnekleme.....	1
1.1.3. Laboratuvar Örneğinin Hazırlanması.....	2
1.1.4. Örneğin Ölçülmesi ve Eş Örneklerin Tanımlanması.....	3
1.1.5. Örneğin Çözülmesi.....	3
1.1.6. Girişimcilerin Ayrılması.....	3
1.1.7. Analitin Ölçülmesi (Analizin Bitirilmesi)	3
1.1.8. Sonuçların Ve Güvenilirliklerin Hesaplanması.....	4
1.2. Çevresel Örneklerin Eser Metal Analizine Hazırlanması.....	4
1.2.1. Örneğin Ve İncelenen Analitin Sınıflandırılması.....	4
1.2.2. Temel Hata Kaynakları.....	5
1.2.3. Örnekleme Hataları.....	6
1.2.4. Toplama Ve Saklama Sırasında Bulaşmalar.....	6
1.2.5. Analize Hazırlık Basamağında Oluşan Bulaşmalar.....	7
1.2.6. Spektroskopik Ölçümlerde Meydana Gelebilecek Bulaşmalar Ve Hatalar.....	9
1.3. Çevresel Katı Örneklerin Çözündürülmesi.....	10
1.3.1.Yükseltgen Asit Küllendirmesi (Yaş Yöntemi)	10
1.3.2. Yükseltgen Asit Küllendirmesi İçin Kullanılan Reaktifler, Yöntem Ve Cihazlar...12	12
1.3.3. Yükseltgen Asit Küllendirmesinde Karşılaşılan Problemler.....	13
1.4. Toprak Ve Sediment Örneklerinde Ağır Metal Tayini İçin Kullanılan Özütleme Yöntemleri.....	14
1.4.1.Toprak İçin Kullanılan Yaygın Özütleme Yöntemleri.....	15
1.4.2. Sedimentlerde Kullanılan Yaygın Özütleme Yöntemleri.....	17
1.4.3.Ardışık Özütleme Yöntemleri.....	18
1.5. Mikrodalga İle Bozundurma.....	21
1.6. Ultrasonik Çözündürme Yöntemi.....	22

1.7. Örneklerdeki Analit Miktarının Tayini.....	23
1.7.1. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)	23
1.7.2. Işık Kaynakları.....	23
1.7.3. Atomlaştırıcılar.....	24
1.7.4. Yöntemde Karşılaşılabilen Girişimler.....	24
1.7.5. Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES).....	25
1.7.6. Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Yöntemleri.....	26
1.8. AMAÇ.....	29
2. MATERYAL ve METOD.....	30
2.1. İncelenen Materyal (Sediment Örnekleri)	30
2.1.1. Örneklerin Adlandırılması.....	30
2.1.2. Reaktifler Ve Standartlar.....	30
2.1.3. Kullanılan Aygıtlar.....	30
2.2. Sediment Örneklerinin Kimyasal Analize Hazırlanması.....	30
2.2.1. BCR Yöntemi İle Örneklerin Analize Hazırlanması.....	31
2.2.2. UBCR Yönteminde Ultrasonik Sürenin Metal Kazanımına Etkisi (Ultrasonik Süre Optimumlaştırma çalışmaları)	32
2.2.2.1. UBCR 1. Basamakta Ultrasonlama süresinin Etkisi.....	32
2.2.2.2. UBCR 2. Basamakta Ultrasonlama Süresinin Etkisi.....	32
2.2.2.3. UBCR 3. Basamakta Ultrasonlama Süresinin Etkisi.....	32
2.2.3. UBCR Yöntemi İle Örneklerin Analize Hazırlanması.....	33
2.2.4. Mikrodalga Destekli Çözündürme İle Örneğin Kimyasal Analize Hazırlanması.....	33
2.2.5. Kral Suyu İle Toplam Çözündürme Yöntemi (ISO 11466 Nolu Protokollü) İle Örneklerin Kimyasal Analize Hazırlanması.....	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
3.1. Ardışık Özütleme Yönteminde Ultrasonik Sürenin Metal Kazanımına Etkisinin İncelenmesi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	35
3.1.1. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Pb Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	35
3.1.2. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Zn Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	37
3.1.3. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Ni Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	39

3.1.4. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Cr Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	42
3.1.5. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Mn Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	45
3.1.6. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Fe Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	47
3.2. Sediment Örneklerinde Metal Değişimi.....	50
3.3. Standart Referans Örnek Üzerinde Yöntemlerin Karşılaştırılması.....	51
4. SONUÇ.....	54
5. KAYNAKLAR.....	57
6. ÖZGEÇMİŞ.....	60



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1.1.a. Pb için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	35
Şekil 3.1.1.b. Pb için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	36
Şekil 3.1.2.a. Zn için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	37
Şekil 3.1.2.b. Zn için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	38
Şekil 3.1.2.c. Zn için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	38
Şekil 3.1.3.a. Ni için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	40
Şekil 3.1.3.b. Ni için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	40
Şekil 3.1.3.c. Ni için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri	41
Şekil 3.1.4.a. Cr için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri	42
Şekil 3.1.4.b. Cr için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	43
Şekil 3.1.4.c. Cr için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	43
Şekil 3.1.5.a. Mn için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	45
Şekil 3.1.5.b. Mn için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	45
Şekil 3.1.5.c. Mn için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	46
Şekil 3.1.6.a. Fe için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	47
Şekil 3.1.6.b. Fe için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....	48

Şekil 3.1.6.c. Fe için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri.....48



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan tek adımlı özütleme yöntemleri.....	15
Çizelge 1.2. Bazı Avrupa ülkelerinde kullanılan yaygın özütleme yöntemleri.....	16
Çizelge 1.3. Ardışık özütleme yöntemlerinde en çok kullanılan Özütleyici reaktifler.....	17
Çizelge 1.4. Ardışık özütleme yöntemleri.....	20
Çizelge 2.1. Sediment örneklerinin MD ile bozundurma programı.....	34
Çizelge 3.1.1. Pb derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	36
Çizelge 3.1.2. Zn derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	39
Çizelge 3.1.3. Ni derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	41
Çizelge 3.1.4. Cr derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	44
Çizelge 3.1.5. Mn derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	46
Çizelge 3.1.6. Fe derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı.....	49
Çizelge 3.2.1. Dört sediment örneğinde incelenen metallerin dört yöntemle göre kazanımı, mg/kg ($\bar{x} \pm$ standart sapma, n=3).....	50
Çizelge 3.3.1. Standart referans örneğinin (SRM 2711, Montana Soil) dört yöntemle tayin edilen metallerin (mg/kg) % kazanımları, mg/kg ($\bar{x} \pm$ standart sapma, n=3).....	52

1. GİRİŞ

Analitik kimya; kullarındaki yöntemleri iyileştirmek, mevcut yöntemleri yeni örneklere uyarlamak ve yeni analiz yöntemleri geliştirmek işidir. Kimyasal analiz, örnekleme/örnek hazırlama ve analiz işlemleri olmak üzere iki aşamaya ayrıldığında, bunlardan birincisinin sonuç üzerinde daha etkili olduğu kabul edilmektedir. Bu çerçevede bir standart analiz yönteminin iyileştirilmesi ve örnekleme/örnek hazırlama aşaması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu bağlamda önce büyük resmin göz önüne getirilmesi için bazı genel bilgiler kısaca özetlenecektir.

1.1. Kimyasal Analiz

Doğru ve tekrarlanabilir analitik sonuçlar elde edilebilmesi, hiçbir diğlerinden daha az önemli olmayan analiz adımlarının etkinliğine bağlıdır. 'Bir zincir en zayıf halkası kadar güçlüdür' sözü kimyasal analiz için de geçerlidir (Howard ve ark.,1995).

Genel olarak kimyasal analiz zinciri şu halkalardan oluşur:

1. Analiz yönteminin seçimi,
2. Örnekleme,
3. Laboratuvar örneğinin hazırlanması,
4. Örneğin ölçülmesi ve eş örneklerin tanımlanması,
5. Örneğin çözülmesi,
6. Girişimcilerin ayrılması,
7. Bileşenin ölçülmesi,
8. Sonuçların ve güvenilirliklerinin hesaplanması.

1.1.1. Analiz Yönteminin Seçimi

Bir analiz için yöntem seçimi çok önemlidir. Seçim zordur. Deneyim kadar, kimya materyal bilimi ve enstrümantasyon gibi geniş bir alanında inisiyatif sahibi de olmayı gerektirir. Yöntemin seçimi için genel geçerli bir kalıp olmamasına karşın, yöntemin seçimi analitik sorunun kapsamlı biçimde tanımlanarak sorunun gereksinimleri ile yöntemlerin bağdaştırılmasını gerektirir.

1.1.2. Örnekleme

Örnekleme bir fabrikada üretim bandından bir birimin alınması kadar kolay ya da Ay'dan jeolojik örnek getirilmesi kadar güç olabilir.

Alınan örneğin bileşimi, toplam kütlede bileşimini yansıtmalıdır. Kitlenin kütlesi ne olursa olsun laboratuvarda yapılacak analizde gramın kesirleri kadar bir miktar kullanılacaktır. Bu toplam kütlede 50 milyonda biri bile olsa bütünü bileşimini temsil etmelidir. (Skoog ve ark.,1996). İşlem zorunlu olarak bir kaç aşamada gerçekleştirilir.

1. Büyük miktarda temsili örnek toplama (kaba örnek),
2. Bu örneğin laboratuvar ölçeğine indirgenmesi.

Kaba temsilci örnek analiz edilecek kütlenin küçük bir kopyasıdır. Yalnız bileşim değil, parça büyüklüğü dağılımını da temsil etmelidir. Hedef kitledeki her parçanın temsilci örneğe girme olasılığı olmalıdır.

İlke olarak:

1. Bütünle örnek arasındaki bileşim farkı hoş görülebilir bir sınırdadır.
2. Örnek alınan maddenin heterojenlik derecesi de kaba örnek miktarı üzerinde etkilidir.
3. Heterojenliğin başladığı parça büyüklüğü, kaba örnek miktarını tayin eder. Çok iyi karışmış gaz ve sıvı çözeltilerde heterojenlik moleküler düzeydedir ve moleküllerin boyutları kaba örneğin miktarını belirler. Katı heterojen maddelerde, katının her parçasındaki farklı bileşenler gözle görülebilir. Heterojenlik 1 mm ve daha yukarı boyutlarda başlar. Bu iki uç arasında diğer karışımlar bulunur. Sonuç olarak heterojenliğin başladığı boyut büyüdükçe, örneklenecek parça sayısı (alınacak örnek parça sayısı) artar. Hedef kitlenin ve heterojenlik sınırının özelliklerine göre temsilci örnek miktarı onlarca belki yüzlerce kg bile olabilir. Bu aşamada sınırlayıcı etken temsilciliğin sağlanmasıdır. Bu miktarın azaltılması birkaç basamakta olup, 100 kat ya da daha çok azaltılabilir. Heterojenliğin başladığı parça büyüklüğünü düşürmek için kaba örnek tekrar tekrar kırılır, öğütülür (yani heterojenlik sınırı düşürülür) ve yeniden örneklendir.

Örnekleme adımında bulaşmanın önlenmesi ve analit kaybedilmemesi de önemlidir. Bunlar için özel önlemler alınmalıdır. 'Bir örneğin alınması onun doğasını ya da bileşimini değiştirebilir'. Gerekenden daha çok örnek toplanıp araştırma tamamlanınca artanların atılması tüm analizin tekrarlanmasından her zaman daha iyidir.

Bu genel tartışmada belirtilebilecek son bir nokta bazı durumlarda örnek almak için tek bir fırsat olduğudur (Hereklitos'un dediği gibi aynı ırmakta iki kez yıkanılmaz).

1.1.3. Laboratuvar Örneğinin Hazırlanması

Analize geçmeden önce, örneğin miktarı analiz edilecek miktara indirilmelidir. Bunun için örnek en az 0.1 mm boyutuna öğütülür. Bu hem homojenliği hem de örneğin analizinde kullanılan tepkenlerle kolay tepkime vermesini sağlayacaktır. Katı örneklerin analiz öncesi öğütülmesi;

1. Öğütme örneğin etkin biçimde homojenleşip alt örneklendiğini sağlar.
2. Partikül boyutunun düşmesi yüzey alanını artırır ve çözünmeyi kolaylaştırır.

3. X-ışını floresansı (XRF) gibi kimi analiz yöntemleri için eritilmiş ya da sıkıştırılmış diskler hazırlanması için ince (öğütülmüş) örneklere gereksinim vardır. Öğütme işlemi de örneğin bileşimini değiştirebileceğinden fazla ileri gidilmemesi gerekir. Öğütme sırasında açığa çıkan ısı, öğütme ile yüzey genişlediğinden hava ile temasın ve bu nedenle etkileşmelerin artması, farklı sertlikteki bileşenlerin değirmenden farklı zamanda çıkması (fraksiyonlama) ve tozma bileşimi değiştirir. Bu etkenlerin örnek bileşimini fazla değiştirmemesi için gerekli önlemler alınmalıdır.

Örnekteki nem miktarı analizde önemli bir hata kaynağıdır. Çünkü örneğin nem bileşimi atmosfer koşullarına bağlı olarak değişir. Nemin hata kaynağı olmaması için tartımdan önce uzaklaştırılması gereklidir. Bu olanaksız ise nem miktarı sabit ve bilinen bir düzeye indirilmelidir. Bir diğer yolda örneğin tartıldığı anda nem miktarının tayinidir. Bu durumda bileşenin miktarı kuru örneğe göre düzeltilir.

1.1.4. Örneğin Ölçülmesi ve Eş Örneklerin Tanımlanması

Analitik sonuçların niteliğini iyileştirmek ve onların güvenilirliği hakkında bir ölçüt sağlamak için analiz eş örnekler üzerinde yinelenmelidir. Eş örnekleme açık biçimde tanımlanması önemlidir. Burada analitik veriye temel olacak ölçüm, homojenleştirilmiş ve nem belirsizliği giderilmiş örneğin ölçülmesidir.

1.1.5. Örneğin Çözülmesi

Günümüzde analiz yöntemlerinin büyük bölümü, çözeltilerde gerçekleştirilmektedir. Bir iki yöntem dışında katının doğrudan analizi yaygın değildir. Bu bakımdan kimyasal analizde önemli bir adım, örneğin çözelti haline getirilmesidir. Çoğu kez analitin çözüldürülmesi oldukça uzun işlemler gerektirir.

1.1.6. Girişimcilerin Ayrılması

Kimyasal analizde ikinci ölçüm, örnekteki analit derişimi ile doğrudan ya da dolaylı bir fiziksel niceliğın (analitik sinyal) ölçülmesidir. Ancak her kimyasal tür için özgül (özgül) bir özellik bulunamaz ve çoğu durumda bir dizi maddenin gösterdiği grup özelliklerine dayanan ölçümler yapılmak zorunda kalınır. Böyle durumlarda girişimci türlerin son ölçüm adımından önce ortamdan uzaklaştırılması (ayırma) ya da girişimci özelliğinin değiştirilmesi (maskeleyme) gerekir. Hangi işlemin yapılacağı, örnek bileşimi ve kullanılan analitik yöntem tarafından belirlenir.

1.1.7. Analitin Ölçülmesi (Analizin Bitirilmesi)

Analiz, analitle ilgili bir kimyasal sinyalin ölçülmesi ile tamamlanır. Girişimci yokluğunda derişim ile sinyal arasında;

$$C_A = k.X$$

bağıntısı vardır. Burada sırasıyla C_A : analit derişimi, X :ölçülen nicelik ve k : orantı sabitidir.

1.1.8. Sonuçların Ve Güvenilirliklerin Hesaplanması

Deneyisel verilerden analit derişiminin hesaplanması zor değildir. Bununla birlikte güvenilirliği hakkında bilgi sunulmayan bir analitik sonuç tamamlanmamış sayılır. Bu nedenle hesaplanan sonuçlara eşlik eden belirsizliğin bir başka deyişle sonuçların güvenilirliğinin, mutlak suretle verilmesi gerekir.

1.2. Çevresel Örneklerin Eser Metal Analizine Hazırlanması

Tüm çevresel bileşenli örneklerde (deniz, ırmak, göl, toprak, bitki, hayvansal ve gıdasal), eser metal kirliliğinin belirlenmesiyle ilgili pek çok yöntem geliştirilmiştir. Tüm deneyimler, eser analizlerinde analizin en kritik basamağının örnek hazırlama basamağı olduğunu göstermektedir. Çünkü örnek hazırlama basamağı, en önemli potansiyel hata kaynağıdır. Bulaşmadan (reaktifler, laboratuvar malzemeleri) kaynaklanan hatalar genellikle gerekli önlemler alınarak minimuma indirilebilir. Analit kaybı farklı bir problemdir ve genellikle uygun olmayan yöntemlerin kullanılmasından kaynaklanır. Bu sorunlarla, katı örneklerin çözeltiye alınmasını gerektiren yöntemlerde sık sık karşılaşılır.

Bulaşma ancak kimyasal ve fiziksel parametrelerin izlenmesiyle ve güvenilir verilerin sağlanmasıyla ortaya konabilir. Bununla birlikte kimyasal analiz belirleyici bir rol oynar ve bu da sadece uygun koşullar altında elde edilmiş güvenilir veriler sayesinde olur (Hoenig, 2001).

1.2.1. Örneğin Ve İncelenen Analitin Sınıflandırılması

Çevresel çalışmalarda analiz edilecek örnekler katı ya da sıvı halde bulunabilirler. Sıvılar, sulu çözeltiler (çeşitli su örnekleri, meyve suyu, içki, süt, kan, serum, idrar v.b.) ya da diğer sıvı formlar (yağ v.b.) halinde bulunurlar. Bu sıvı örneklerin rutin analizi atomik spektroskopik tekniklerle yapılır. Katı örnekler, başlıca organik (bitki ve hayvan dokuları v.b.) ya da inorganik (toprak, sediment v.b.) doğasındadır. Analizin başında katı örnekler genellikle uygun bir çözündürme yöntemiyle çözündürülürler. Bununla birlikte örnek bileşimine bağlı olarak her bir örnek için farklı bir analitik yaklaşımın yapılması gerekir. Bu seçimi yaparken, eser elementin ve örnek ortamının birlikte olası davranışları göz önünde tutulmalıdır.

Analitin derişim düzeyleri ya da ortamın kompleks oluşu nedeniyle örnekler farklı analitik zorlukları içereceğinden farklı kategorilerde değerlendirilir.

- Sular (içme suyu, yüzey suyu, yeraltı suyu, kuyu suyu, yağmur suyu ve atık sular),
- Topraklar, sedimentler, doğal sulardaki asılı partiküller ve atmosferik tozlar,

- Bitki örnekleri (değişik miktarlarda çözünmeyen silikat bileşikleri içerirler),
- Deniz suyu (ultra eser derişimler),
- Biyolojik sıvılar (çok kompleks matrisler: kan, süt ya da; değişken matrisler: idrar),
- Atıklar (kentsel ya da endüstriyel).

Katı örneklerin analizine eşlik eden problemleri basitleştirmek için, örnekteki organik bileşenlerin, örnek hazırlama süresince bozunduğunu ve uzaklaştığını düşünebiliriz. Geriye kalan katı, mineral bileşenlerinden oluşur, bunların içeriği çok değişik olabilir. Kuru madde derişimi, %0,1 den fazla olan ana elementler (genellikle matrisi oluştururlar; çevresel örneklerde Ca, Mg, K, Na, P), derişimi %0,1 den küçük olan minör elementler (Fe, Al, v.b.), derişimi $\mu\text{g/g}$ düzeyinde olan eser elementler ve derişimi ng/g ya da daha düşük olan ultra-eser elementleri kapsar. Bu sınıflandırma görecelidir. Aslında ana matris elementleri için %0,1'lik hata kabul edilemez fakat eser ve ultra-eser element analizinde %10'luk ya da daha fazla hata bile genellikle kabul edilebilir. Bu gerçek herhangi bir iç karşılaştırma çalışmasının sonuçlarıyla açıkça gözlenir. Matrisi oluşturan ana elementler, eser ve ultra-eser elementlerinin ölçümleri sırasında ortaya çıkan girişimlerden sorumludurlar. Örneğin başarılı bir şekilde çözüldürülmesi için matris göz önünde tutulmalıdır. Örneğin tipine göre, çözüldürme işlemi genellikle birçok sorun içerir. Örneğin, küllendirilme işlemi, bir örneğin toptan ya da kısmen organik yapısının (hayvan ve bitki dokuları, gıda örnekleri, toprak) yıkılmasıyla ilgilidir. Analize girişte örnekteki organik bileşenler küllendirme işlemiyle bozundurulmalı ya da uzaklaştırılmalıdır. Değişik reaktifler kullanarak organik bileşenler bozundurulurak karbondioksit, azot oksitlere ve suya dönüşür. Küllendirme işleminden sonra elde edilen katı temel olarak inorganiktir, son bir çözüldürme işlemi gerektirir. Genel bir kimyasal analizde, örnek hazırlama adımının amacı bütün ilgilenilen türleri mümkün olduğunca hızlı ve verimli bir şekilde belirlenebilecek duruma getirmektir:

- Uygun bir çözücüde çözüldürme,
- Bozundurarak çözüldürme; eritiş,
- Ayırma ve zenginleştirme.

1.2.2. Temel Hata Kaynakları

Sonuçların doğruluğundan emin olmak genellikle zordur. Çünkü örnekleme adımlarıyla başlayan, hazırlama işlemleriyle devam eden ve belirleme adımı ile sonlanan birçok analitik basamağı kapsar. Bununla birlikte örneğin doğası ve diğer etkenler nedeniyle hatalar analizin değişik basamaklarında ortaya çıkar. Bu hatalar, analit kaybı (geri

kazanımın tam olmaması) ve bulaşmalardan (aşırı kazanım) kaynaklanır. Analit kaybı örnek hazırlama süresince yapılan işlemlerden dolayı oluşan, buharlaşma, absorpsiyon, adsorpsiyon, çökelme gibi nedenlerle artabilir. Bazı durumlarda örnek hazırlama adımlarında ortaya çıkar, bazen da girişimci türlerin analit sinyalinin azalmasına neden olabilir. Temel hata kaynakları, analizin örnekleme, hazırlama ve sinyal ölçümü adımlarında ortaya çıkabilen ve aşağıdaki kesimlerde ayrıntılı olarak ele alınan

- a) Bulaşma,
- b) Analit kaybı ve
- c) Girişim sorunlarıdır.

Kalibrasyon standartları ile örnek bileşimi arasındaki farklar girişim etkisine katkıda bulunabilirler. Bu durumda ölçüm tekniği gözlenen hatadan sorumludur. Bu hata, bazan örnek hazırlama adımlarından kaynaklanan hata katkısından daha büyük olabilir.

Sıkça karşılaşılan bulaşmalar, analiz adımları süresince ihmal edilemeyecek miktarda analitin sistematik ya da rasgele deney ortamına girmesinden kaynaklanır. Bulaşmalar kullanılan reaktif ya da materyallerden ya da havadan kaynaklanabilir. Eğer belirlenecek analitin derişimi düşükse bulaşma daha fazla sorun çıkarır.

Eğer reaktiften kaynaklanan bir bulaşma söz konusu ise bulaşma miktarı genellikle bir örnekten diğerine tekrarlanabilir (sistematik hata). Diğer bulaşma kaynakları daha kolay önlenir. Bunlar rasgele ve değişkendir. Bütün bu bulaşmaların üstesinden gelebilmek için uygun boş denemeler tasarlanmalıdır ve sonuçları hesaplamalarda göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer taraftan örnekleme ve analiz adımları süresince örneğin depolanması (saklanması) sırasında meydana gelen bulaşma riskleri de göz önünde bulundurulmalıdır.

1.2.3. Örnekleme Hataları

Analizin ilk ve en önemli adımı olan örnekleme çalışılan konuyu temsil eder. Bu nedenle en çok potansiyel hata kaynaklarını içerir. Bununla birlikte örnekleme analitik protokolün bir adımı gibi düşünölmelidir. Eğer örnekleme, bilinen temel kurallara dayandırılmazsa ve özel önlemler alınmış uygun araçlar kullanılmadan yapılırsa, sistematik hatalar ortaya çıkabilir ve bu hatalar bazı durumlarda (örneğin eser element analizi) önemli boyutlara ulaşabilir (Markert, 1994).

1.2.4. Toplama Ve Saklama Sırasında Bulaşmalar

Analiz edilecek örneğe ve elemente göre olası bulaşma risklerini minimuma indirmek için örnekleme araçları, süzgeç kâğıtları, saklama kapları dikkatli seçilmeli ve temizlenmelidir. Tüm malzemeler (kaplar) yıkanmalı ve %1-10'luk analitik saflıktaki nitrik

asitte bir gece bekletilip tekrar yıkanmalıdır. Son olarak tüm malzemeler kullanılmadan önce damıtık su ile yıkanmalıdır.

Eğer analit türü örnekte düşük derişimdeyse, örnek toplama ve saklama sırasındaki bulaşma riskleri daha önemli ve kritik bir hal alır. Kaynak suları ile çalışma bu duruma örnek gösterilebilir. Bu tip örneklerde analit kaybını en aza indirebilmek için toplama ve saklama sırasında özel önlemler alınmalıdır.

Metal iyonlarının saklama kabının yüzeyine ya da asılı (süspanse) parçacıklara adsorpsiyonları nedeniyle oluşan analit kayıplarını minimuma indirmek için toplanan örnekler kısa süreler için buzdolabında, uzun süreler için derin dondurucularda saklanmalıdır. Aynı amaçla, sulu çözeltiler genellikle örneklemeden hemen sonra asitlendirilirler (nitrik asit ile, pH <1,5). Bu uygulama ile eser elementlerin kapların çeperlerine adsorpsiyonu görel olarak uzun süreler engellenmiş olur. Burada özellikle belirtilmelidir ki çok kuvvetli asitlendirilmiş ve karıştırılmış olsa bile pratikte yüzeye adsorplanmış eser elementlerin tekrar çözeltiye çekilmesi çok zordur.

Adsorpsiyon kayıplarını önlemenin diğer bir yolu ise toplanan örneklerin hemen anında dondurulması ve ölçümden hemen önce çözülmesidir. Bu yöntem doğal suların saklanmasında en iyi yoldur. Çünkü asitlendirme, su içerisinde bulunan asılı parçacıkların içerdiği eser elementlerin de çözeltiye geçmesine neden olabilir. Eğer su örneğindeki toplam eser element miktarı isteniyorsa, asılı parçacıkların çözünmesi istenir, fakat sadece sulu fazdaki bileşenler isteniyorsa asılı parçacıkların çözünmesi problem yaratır. Böyle bir durumda dondurma işlemi yapılamıyorsa, örnek süzülür (genellikle 0,45 µm gözenekli membran filtrelerle) ve ardından asitlendirilir. Böyle bir işlemde geçmiş örneğin toplam eser analizi ise şöyle yapılabilir: Sulu faz ve filtre kağıdın da kalan katı (uygun bir çözündürme ile) ayrı ayrı analiz edilir ve bunların toplam derişime katkıları hesaplanır.

1.2.5. Analize Hazırlık Basamağında Oluşan Bulaşmalar

Çoğu durumda, analize hazırlık birçok adım içerir (katı örnek): kurutma (açık havada, etüvde), homojenleştirme (karıştırma v.b.), öğütme (değirmende, havanda v.b.), ara örnekleme, küllendirme ve örneğin çözündürülmesi. Elde edilen çözelti sonunda belirli hacme tamamlanır. Laboratuarda yapılan bu adımlarda bulaşmalar olabilir, özellikle kullanılan kapların tipi, kullanılan reaktifin safsızlığı, kullanılan suyun kalitesi ve hava bulaşma kaynağı olabilir. Bununla birlikte öğütme basamağında karşılaşılan havan ya da değirmen parçacıklarının aşınmasından da bulaşmalar olabilmektedir. Örneğin agat, genellikle laboratuvar havanlarında sık sık kullanılan bir malzemedir ve kuvarz gibi serttir. Kuvarz, daima toprak ve sediment örneklerinde bulunur. Bu malzemelerle yapılacak sert

örneklerin öğütme işlemlerinde, havan maddesinin kendisinin aşınmasından dolayı örneğe bulaşmalar olabilir. Böyle durumlarda, boron, karpit ya da korondum gibi daha dayanıklı malzemelerden yapılmış havanlar kullanmak daha uygun olur. Korundum havan kullanımı da Al, Ba, Cu ve Zn bulaşmalarına neden olabilmektedir.

Reaktiflerin içerisinde bulunan safsızlıklar, özellikle bu reaktifler çok miktarda ekleniyorsa ciddi bulaşmalara (genellikle sistematik hatalara) neden olurlar. Bu nedenle, genel analitik saflıktaki reaktiflerin yanında firmalar daha pahalı olan yüksek saflıktaki (Suprapur, Ultrapure, Specpure) reaktifleri piyasaya sunmaktadırlar. Bu tip reaktiflerin kullanılması ile bu tarz bulaşmaların olması önemli ölçüde önlenmektedir. Reaktiflerin araştırmacının kendi laboratuvarında saflaştırması da mümkündür, ancak işlemin pahalı, zahmetli olduğu ve uzmanlık gerektirdiği unutulmamalıdır.

Bulaşma riski, sıcaklıkla, basınçla, çözeltinin kapla uzun süre teması ile ve düşük analit derişimleri söz konusu olduğunda artar. Bunları en aza indirebilmek için;

- Literatürde geçen yöntemlere başvurulmalı ve uygulamada analiz esnasında karşılaşılabilecek durumlar, laboratuvar şartları göz önünde tutulmalıdır. En karmaşık işlemler, her zaman en iyisi, en uygunu demek değildir.
- Laboratuvar şartlarının (çeker ocak, etüv, fırın, mikrodalga fırın v.b) temiz olduğundan emin olunmalıdır. Bulaşmayı en aza indirmek için öğütme, homojenleştirme v.b işlemleri için uygun maddeden yapılmış malzemeler kullanılmalıdır.
- Kullanılacak kapların hacmi (çözelti ile temas yüzeyini minimuma indirmek için) örnek miktarı ile orantılı olmalıdır. Gereğinden büyük kaplar kullanılmasından kaçınılmalıdır.
- Kullanılan su ve reaktifler olabildiğince yüksek saflıkta olmalı ve olabildiğince az kullanılmalıdır.
- Bütün malzemeler temizlenmelidir (asitle yıkanıp, su ile çalkalanmalıdır).
- Eski kaplar eser elementlerin yıpranmış yüzeylere adsorplanması riskinden dolayı kullanılmalıdır.
- Örneğe, gerçekten gerekli olmadığı durumlarda süzme, başka kaplara aktarma gibi işlemler uygulamaktan kaçınılmalıdır.
- Örnekle aynı işlemlerden geçirilmiş, aynı reaktif ve kaplarla hazırlanmış boş denemeler yapılmalı ve olası bulaşmalar hesaba katılarak sonuçlar düzeltilmelidir.
- Örnekle benzer içeriğe sahip referans materyallerle geri kazanımlar kontrol edilmelidir. Eğer geri kazanımlar tam değilse, analize hazırlık yönteminde bundan sorumlu

olabilecek adımlar ve ölçüm esnasında girişim yapabilecek etkenler bulunup ortadan kaldırmaya çalışılmalıdır.

1.2.6. Spektroskopik Ölçümlerde Meydana Gelebilecek Bulaşmalar Ve Hatalar

Sulu örnekler ve çözülmüş katı örnekler genellikle daha fazla işleme gerek kalmadan direkt analiz edilirler. Burada ana problem, daha önceden tartıştığımız gibi doğal suların saklanmasıdır. Atomik spektroskopik analiz söz konusu olduğunda, özel önlemler alınmaz. Eğer ölçülecek derişim spektroskopik yöntemin ana kriterlerine uygunsa (duyarlık, tayin sınırı, dinamik aralık) ve olası girişimler denetim altına alınırsa, çözeltinin analizi tüm modern spektroskopik sistemlerle otomatik olarak yapılabilir. Aynı zamanda analizcinin analit derişimini ve örnek ortamını bileşimini yaklaşık olarak bilmesi, seyrelmenin gerekli olup olmadığını tahmin etmesi için yardımcı olur. Bazı sulu çözelti örnekleri bazen özel önlemler gerektirebilir.

Spektroskopi aygıtlarında hafıza etkisi; çok derişik ve çok sayıda tayin edilen analitin, sonraki analizlerde sonuçları etkilemesi söz konusu olabilir.

Ölçüm tekniğinin kendisinden de hatalar meydana gelebilir. Örneği analize hazırlama işleminde kullanılan asitin tipi ölçüm sırasında önemli sonuçlara neden olabilir. Çok yaygın olarak atomik spektroskopinin tüm tekniklerinde kullanılan nitrik asit en uygun asittir. Nitrik asit varlığında bazen sinyal azalması gözlenir (örneğin ICP-AES), derişimi %10 ya da daha fazla olduğu ve örnek ile standardın derişimleri birbirine yakın olduğu durumlarda çok ciddi problemler gözlemlenmeyebilir. Küllendirme için eklenen hidrojen peroksit de analitik problemlerden nadiren sorumludur. Hidroklorik asitin kullanımı ICP-AES için çok büyük sıkıntılar yaratmaz.

Organik yapıları çok etkili bir şekilde çözündürmesine rağmen, yüksek viskozitesinden dolayı sülfürik asitin kullanılmasından da genellikle kaçınılır. Örneğin analize sisleştirici sistem ile verildiği tekniklerde (FAAS, ICP-MS, ICP-AES) çözelti içerisinde sülfürik asitin bulunması tercih edilmeyen bir durumdur. Eğer standart ve örnek çözeltisi arasında fiziksel fark varsa aerosolun oluşumunda ve taşınmasında fiziksel engellemeler oluşur. Özellikle sülfürik asitin kullanıldığı durumlarda, analiz edilecek tüm çözeltilerin derişimi ve standartların derişimi aynı olmalıdır. Bu genellikle gerçekleştirilemez, çünkü asitin mineralleştirme için kullanılan kısmı bilinemez ve asitin derişimi elde edilen çözeltinin kalan derişimi ile aynıdır. Bozundurma açısından sülfürik asitin iyi verim sağlamasına karşın, bu nedenden dolayı kullanılmasından kaçınılır. (Thomson ve ark.,1983; Haswell, 1991; Welz ,1999; Hristozov ve ark., 2004).

1.3. Çevresel Katı Örneklerin Çözündürülmesi

Toplanan katı örnekler genellikle analiz edilmeyecek derecede heterojendir. Uygun parçacık boyutlu ara-örnek elde edebilmek için toplanan katı örneğin uygun işlemlerden geçirilmesi gerekir. Daha sonraki adımlarda, katı örneğin uygun sıcaklıklarda açık havada ya da etüvde (cıva için 75°C, diğer elementler için 105°C) kurutulması gerekir. Bazı örnekler için liyafilizasyon (dondurarak kurutma) uygun olabilir. Liyafilizasyon hassas örnek yapısının bozunmadan kurummasını sağlar ve/veya öğütmeyi kolaylaştırır.

Değişik sertlikteki kuru katı örnekler için (toprak, sediment) çok çeşitli öğütme (kuru ve yaş) yöntemleri elle (havanlarda) ya da değişik materyallerden yapılmış (çelik, agat, boron ve tungsten karpit ve korundum) mekanik aletlerle (değirmenler, taş ve disk miller, öğütücüler) yapılabilir. Diğer katı örneklerin (bitki ve hayvan dokuları, besin örnekleri) homojenleştirilmesi sıvı azot ile dondurulduktan sonra yapılır.

Bazı katı örnekler (toprak, sediment, bitki v.b.) için bilinen işlemler, rutin uygulamalar için çok zahmetli ve zaman alıcıdır (Marin ve ark., 2001; Sahuquillo ve ark., 2003; Soumare ve ark., 2003; Miller ve ark., 2004). Çevresel kirliliği izlemek için bu zaman alıcı ve zor işlemler yerine daha basit ve kolay uygulanabilir yöntemler tercih edilir. Bununla birlikte bu yöntemler nadir olarak çok kesin ve doğru analiz sonuçları verirler. Fakat sonuçlar genellikle çalışılan konuda yeterli kesinliği sağlar.

Eritiş işlemi de örneğin çözündürülmesi için kullanılan bir yöntemdir, eritiş maddeleri olarak alkali metal hidroksitleri, karbonatları ya da boratları kullanılır. Eritiş yöntemi; genellikle örnek ortamı asitte çözünmüyorsa ve ana ortam elementlerinin belirlenmesi gerekli olduğu durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte, bazik eritiş genellikle jeolojik ve endüstriyel amaçlarla kullanılır, çünkü bu tarz eritiş matrisin ve eser elementlerin her ikisinin de iyi bir şekilde çözünmesini sağlar. Eritiş yönteminde örneğin 4-8 katı eritiş reaktifi eklenir. Eser element analizinde eklenen eritiş reaktifinin miktarı çok önemlidir ve bununla birlikte eritiş reaktifi potansiyel bulaşma kaynağıdır. Bu nedenle eritiş reaktifi mümkün olduğunca saf olmalıdır. Analizin kendisi düşünüldüğünde, ilk matrisin eritiş ile bozunup yeni matrisin oluşumu ile yeni girişimci türler oluşabileceğinden gerekli önlemler alınmalıdır.

1.3.1. Yükseltgen Asit Küllendirmesi (Yaş Yöntemi)

Kuru küllendirme yöntemi ile karşılaştırıldığında yaş yöntemi çok geniş bir asit ve malzeme seçimi sağlar içerir. Kullanılacak yöntemin seçiminde, yöntemin örneğin doğasına uygunluğu, aynı zamanda reaktif karışımı ve analizin amacı düşünülmelidir. Bu her zaman

kolay değildir. Ancak rutin analizlerde iyi açıklanmış, kolay uygulanabilen kuru küllendirme yöntemleri kullanılır.

Silikatların parçalanması kral suyu ve ek adımlar ile de tam olmaz. Eğer analizci örneğin toplam derişimi ile ilgileniyorsa hidroflorik asit kullanmak zorundadır. Bu problem yaş yöntemde kuru küllendirme yöntemine göre daha karmaşıktır. Hidroflorik asitin etkisi genellikle silika bileşiklerindeki elementlerin çözeltiye alınması için kuruluğa dek uğurulması ile tamamlanır.

Çevresel izleme çalışmaları, genellikle çalışılan örneklerdeki analitin toplam derişimini belirleme ile ilgilenir. Bununla birlikte bazı durumlarda örnekteki analit formlarına (türlerine) ve bunların örnekteki fraksiyonlarına da ihtiyaç duyulabilir. Bu yüzden iki yaklaşımın da (analitin toplam derişimi ya da türleme) sonuçları gerekli olabilir. Yaş yöntemle örnek toptan çözülebilir ya da sadece analitin istenilen türünün çözeltiye çekilmesi de söz konusu olabilir. Analizin başarısı kullanılan reaktiflere, bunların bileşim ve derişimlerine bağlıdır. Çevre biliminde, özel yöntemler kullanılarak analit türlerinin kısmen ya da seçilerek çözeltiye çekilmesi olanaklıdır. Bu yöntem analitin hangi formda olduğu konusunda ek bilgiler sağlar. Fraksiyonlama özellikle toprak ve sediment örneklerine uygulanır.

Toplam çözme işlemi, genellikle hidroflorik asit ve diğer asitlerin karışımı kullanılarak yapılır. Örnekte bulunan tüm elementler (kuruluğa kadar ısıtılırken uçan silisyum ve bazı bor gibi elementler dışında) çözünürler. Yöntemin geçerliliğini (validasyonunu) tayin etmek için standart referans maddelerle de yöntemin sınanması önemlidir.

Şiddetli koşullarda bozundurmada, genellikle hidroflorik asit dışındaki asitlerin karışımları kullanılır. Rutin analizlere daha uygun ve kolay uygulanabilir olmasına rağmen bazı örneklerde (toprak, sediment v.b.) çözünmeyen silikatlar nedeniyle çözünme tamamlanmaz. Bu durum jeokimyasal amaçlar için önemlidir, diğer durumlarda şiddetli koşullarda bozundurma birçok amaç için yeterlidir. Örneğin çevresel kirliliğin izlenmesinde, toprak, sediment ve çamur (balçık) örnekleri genellikle kral suyu (1g kuru örnek için 1 mL derişik HNO_3 + 3 mL derişik HCl) ile çözüldürülür. Diğer taraftan toplam çözüldürmeyle karşılaştırıldığında örnek matrisindeki diğer etkenlere de bağlı olan, bazı elementlerin kazanımları düşünüldüğünde, bu yöntemin geçerliliği daha tartışılabilir niteliktedir. Bilindiği gibi bu tarz özel işlemlerin geçerliliğinin sağlanması için bir kaç sertifikalı referans materyal üzerinde birçok element ve yöntemin uygulanması gereklidir. Uluslararası referans materyal üreten kuruluşlardan sertifikalı standart örnekler, BCR-141R, BCR-146R referans toprak ve balçık (kral suyu ile çözünen fraksiyon) ürünleri ve 320-

ırmak sedimenti (kral suyu ile çözünen fraksiyon için bilgi veren değerler) ürünleri sunmaktadır. NIST kuruluşu SRM-2709 - SRM-2711 ve SRM-2781 (toprak ve balçık) referans materyallerini piyasaya sunmaktadır.

İlumlı koşullarda bozundurmalar, çevresel örneklerindeki elementlerin (toprak ve bitki gibi örneklerle zayıf bağlanmış eser elementler) çözeltiye alınması için yapılmaktadır. Şu ana kadar bu yöntemler konusunda uluslararası bir uzlaşma yoktur. Özütleme işlemleri için neredeyse her ülke kendi yöntemini kullanmaktadır.

Özel durumlar, örneğin ana bileşenleri (organik madde, demir oksitler ve karbonatlar) yanında yer alan analit türlerinin seçici özütlenmesi için uygulanır. Yine bu konuda da bir fikir birliği yoktur ama ardışık özütleme yöntemi 1980'li yıllardan itibaren yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1.3.2. Yükseltgen Asit Küllendirmesi İçin Kullanılan Reaktifler, Yöntem Ve Cihazlar

Elementlerin toplam miktarını tayin etmek için yaş yöntemde yaygın olarak 6 reaktif kullanılmaktadır. Bunların arasında dördü (nitrik, sülfürik, perklorik asit, hidrojen peroksit) organik yapıları bozundurmak için kullanılır. Hidroklorik ve hidroflorik asit genelde inorganik bileşenlerin çözündürülmesi için kullanılır.

Nitrik asit; Organik maddelerin bozundurulmasında en çok kullanılan yükseltgeyici reaktiftir. Aromatik ve alifatik organik bileşiklerle hızlı bir şekilde yükseltgenme, esterleşme, nitrolama reaksiyonları vererek basit karboksilik asitlerin oluşmasını sağlar. Derişik nitrik asit yaklaşık 120°C'de kaynar, bu özelliği yükseltgenme işleminden sonra ortamdaki kolay uzaklaşmasını sağlar. Ancak aynı zamanda verimliliğini de sınırlar. Nitrik asitin yükseltgeme özelliğini artırmak için genellikle sülfürik asitle (çözeltinin kaynama noktasını yükselterek daha dayanıklı bileşikler bozundurmak için), perklorik asitle (nitrik asit ortamdan uzaklaştıktan sonra da yükseltgenmenin devam etmesini sağlar) ya da hidrojen peroksitle birlikte kullanılır.

Sülfürik asit; Yaş yöntemin en etkili ve en sık kullanılan reaktifidir. Sülfürik asitin organik maddelerle etkileşimi oldukça karışıktır; uygun şartlar altında yükseltgenmeye, sülfürlemeye (sulphonation) ve esterleşmeye, esterlerin hidrolizine, polimerlerin dehidrasyonuna neden olur. Yaş yöntem için düşünüldüğünde, yükseltgenme ve dehidrasyon en önemli tepkimelerdir. Sülfürik asitin kendi aktivitesi ile organik maddeleri bozundurma fonksiyonuna ek olarak, diğer yükseltgeyici reaktiflerle birlikte bulunduğu kaynama noktasını yükseltir (k.n. H₂SO₄:330°C). Böylelikle diğer yükseltgeyici reaktiflerin (Hidrojen peroksit ve nitrik asit) de aktivitesini artırır. Sülfürik asitin kullanılmasında ortaya

çıkabilecek en önemli sorun, yüksek kaynama noktasına rağmen, çözünmeyen bileşikleri oluşturabilmesidir. Toprak alkali metal sülfatlarının çözünmemesi kemik ve süt gibi bu elementlerce zengin örneklerin analizinde problemlere neden olabilir. Bazı eser elementlerle de çözünmeyen sülfatlar oluşturabilir. En bilinen örnek kurşundur. Sülfürik asitin yüksek kaynama noktasından dolayı yükseltgenmenin tamamlanmasından sonra fazlasının ortamdan uzaklaşması zordur. Sülfürik asitin kullanılmasındaki diğer bir dezavantaj ise, sisleştirici sisteminin bulunduğu analitik cihazlarla yapılacak ölçümlerde, yüksek viskozitesinden dolayı ölçümlerde çözeltinin taşınması ve püskürtülmesindeki zorluklardır. Son olarak, örnekte sülfatlı bileşiklerin oluşması ETAAS analizlerinde bazen kimyasal girişimlerin olmasına neden olabilmektedir. Burada bahsedilen tüm nedenlerden dolayı sülfürik asitle çözündürmenin gerekmedikçe yapılması tavsiye edilmez.

Perklorik asit; Organik bileşiklerin çözündürülmesinde çok etkili bir asittir ve nitrik asit ile kullanılmasında diğer yükseltgeyici karışımların kullanılmasından çok daha az dezavantajlara sahiptir. Ara sıra perklorik asitle patlamalar meydana geldiğinden, bu asitin kullanılmasından da mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Perklorik asitin kullanılmasının şart olduğu durumlarda örnek önce nitrik asitle yükseltgenmelidir. Bu işlem tehlikeyi genellikle önler. Nitrik asitin fazlası, perklorik asit ile bozundurma işleminde koruyucu bir rolü vardır.

Hidrojen peroksit'in; Asitlerle birlikte kullanılması organik yapının yükseltgenmesinde etkilidir. Sülfürik asit ile perklorik asitin kullanılmasında yükseltgenme özelliğinin artması permono sülfürik asitin, (H_2SO_5) oluşmasından dolayıdır. Bu asit birçok organik moleküldeki oksijenli gruplarla etkileşir. Sülfürik asitin dehidrasyon özelliği ile birlikte organik maddelerle hızlı bir şekilde tepkime vererek ortamdan uzaklaşabilecek küçük yapıların oluşmasını sağlar.

Hidroklorik asit; Metal oksit ve hidrojenden daha kolay yükseltgenebilen metaller için iyi bir çözücüdür.

1.3.3. Yükseltgen Asit Küllendirmesinde Karşılaşılan Problemler

Kuru küllendirme yönteminde olduğu gibi, yaş yöntemde de bazı problemler (adsorpsiyon, uçma, ya da birlikte çökme) olabilir. Bununla birlikte bu problemlerin buradaki önemi kuru küllendirme yöntemine göre farklıdır. İlk olarak, bu yöntemde uygulanan sıcaklık kuru küllendirme yöntemine göre çok daha düşüktür. İkinci olarak, elementlerin, kabin çeperine tutunması çok daha az görülür. Eser elementlerin, ortamın diğer bileşenleri ile reaksiyonu da az görülür. Bu işlemlerde üç noktaya dikkat edilmesi gerekir;

* Ana elementlerle reaktif karışımının çökelek oluşturması durumunda analitin oluşan bu çökelek ile birlikte çökmesi. Yaş küllendirmede, reaktif karışımı sülfürik asit içerdiği durumlarda, kalsiyumca zengin örneklerin analizinde kurşunun oluşan kalsiyum sülfat ile birlikte çökmesi buna iyi bir örnektir. Tepkime ortamında eğer çökelek oluşuyorsa analizin güvenilirliği tehlike altında olacağı için, tüm analitik işlemin değişmesi pahasına da olsa çökelek oluşturmayan yöntem tercih edilir.

* Örnekte ya da reaktif karışımında klorür iyonu varlığında nitrik asit, klorür iyonlarını nitrozil klorür (NOCl) şeklinde ortamdaki uzaklaşmasına neden olur. Bu olay diğer elementlerin buharlaşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda olur. Eğer tepkime karışımında nitrik asit yoksa (örneğin sülfürik asit+hidrojen peroksit karışımı) germanyum ve arsenik gibi birçok elementte buharlaşma yoluyla analit kaybı görülebilir.

* Örneğin tam olarak bozunmaması, uygun ya da miktarı yeterli olmayan reaktif seçimi, uygun olmayan ısıtma programı (sıcaklık, zaman), sınırlı araç gereç olanaklarından kaynaklanabilir. Eğer reaktif karışımı kimyasal olarak örneği bozundurmaya uygun değilse, en modern cihazlar kullanılsa bile verimli bir çözündürme tablosu ortaya çıkmayacaktır. Bu hataya sık sık mikrodalga gibi modern cihazların kullanıldığı durumlarda da düşülmektedir.

1.4. Toprak Ve Sediment Örneklerinde Ağır Metal Tayini İçin Kullanılan Özütleme Yöntemleri

Toprak ve sedimentlerdeki ağır metaller değişik kimyasal formlarda ve değişik bağlanma şekillerinde bulunurlar. Kirli toprak ve sedimentlerdeki ağır metaller görece olarak hareketsiz türler olarak nitelenebilecek silikatlara ve minerallere bağlıdır. Kirli toprak ve sedimentlerdeki ağır metaller ise genellikle daha oynaktırlar ve toprak ve sedimentin diğer fazlarına bağlıdırlar. Çevresel çalışmalarda değişik bağlanma şekillerinin saptanması, eser elementlerin hareketliliğinin saptanmasının yanında, yayılma ya da zehirliliği hakkında, toplam element içeriği verilerine göre daha çok bilgi sunar. Bununla birlikte, farklı bağlanma şekillerinin belirlenmesi zordur. Bu konuda toprak ve sediment analizi için değişik yaklaşımlar vardır. Kirli toprak ya da doğal yollarla bulaşmış topraklara uygulanan özütleme yöntemleri, çoğunlukla kirleticinin çekilebilirliği ve hareketliliğinin belirlenmesi için uygulanır.

Sediment analizinde özütleme, kirleticinin jeokimyasal fazlara dağılımı hakkında bilgi sağlar. Sediment örneklerinin kimyasal özütlenmesi kirletici kaynak hakkında da bilgi vermelidir. Fakat birçok özütleme çalışmasının amacı elementin farklı sediment fazlarındaki dağılımını belirlemektir.

Tek basamaklı özütleme, genellikle bir türün diğer türlerden ayrılarak denetimli salınımını sağlamak için uygulanır. Genellikle fraksiyonlar ardışık özütleme yöntemleri ile birbirlerinden ayrılırlar. Hem toprak hem de sediment özütleme testleri için çeşitli grupta örnekler (silikalı, karbonatlı ya da organik yapılı toprak ve sedimentler) sınıflandırılır. Liçing testleri iki amaçla kullanılır (Narwall ve ark., 2001; Tsai ve ark., 2002; Meybeck ve ark., 2004;).

- * Kirleticinin derişimi ve çevreye etkisinin belirlenmesi ve
- * Tarım v.s. kullanılan toprak, balçığın kalitesi tayini için.

1.4.1. Toprak İçin Kullanılan Yaygın Özütleme Yöntemleri

Son yıllarda topraktan özütlenebilen ağır metaller için bir çok özütleme yöntemi geliştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Bunları iki gruba ayırabiliriz. Tek adımlı özütlemeler ve birçok reaktifin peş peşe kullanıldığı ardışık özütleme yöntemleri. Çizelge 1.1. de tek adımlı özütleme için çok çeşitli reaktiflerin kullanıldığı görülebilir (Rauret, 1998).

Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan tek adımlı özütleme yöntemleri

Grup	Kullanılan çözelti
Asit özütleme	HNO ₃ , 0.43-2 mol/L Kral suyu HCl, 0.1-1 mol/L CH ₃ COOH, 1,1mol/L HCl 0.05 mol/L + H ₂ SO ₄ , 0.0125 mol/L
Şelatlayıcı reaktif	EDTA 0.01- 0.05 mol/L, değişik pH larda DTPA 0.005 mol/L+ TEA 0.01 mol/L CaCl ₂ 0.01 mol/L CH ₃ COOH 0.02 mol/L+NH ₄ F 0.015 mol/L + HNO ₃ 0.013 mol/L + EDTA 0.001 mol/L
Tamponlanmış tuz çözeltisi	NH ₄ -asetat, asetik asit tamponu, pH =7; 1 mol/L NH ₄ -asetat, asetik asit tamponu, pH =4.8
Tamponlanmamış tuz çözeltileri	CaCl ₂ 0.1 mol/L CaCl ₂ 0.05 mol/L CaCl ₂ 0.01mol/L NaNO ₃ 0.1mol/L NH ₄ NO ₃ 1 mol/L AlCl ₃ 0.3 mol/L BaCl ₂ 0.1 mol/L

Çizelge 1.1. den görüldüğü gibi tek adımlı özütlemelerde kral suyu, nitrik asit ya da hidroklorik asit gibi en kuvvetli asitlerden CaCl₂, NaNO₃ gibi nötr tamponlanmamış tuz çözeltileri gibi çok çeşitli reaktifler seçilebilir.

Kral suyu (HCl:HNO₃; 3:1); Soğukta yavaş yavaş tepkimeye girerek klor ve nitrosil klorür oluşturur.



Karışım ısıtıldığında tepkime hızlanır. Klor, soy metallerle (Au, Pt vb.) ve bazı sülfürlerle tepkimeye girerek onların basit klorürlerini veya klorokompleks anyonlarını oluşturur. Örnekte organik karbon miktarı çok olduğu zaman, çözme işleminde kral suyu iyi bir çözücü olma özelliğini kaybeder.

Tamponlanmış tuz çözeltileri ya da kompleksleştirici reaktif gibi diğer özütleyiciler de çoğu katyonlarla çok kararlı suda çözülebilir kompleksler oluşturdukları için sıklıkla kullanılırlar.

Bir özütleyici içerisindeki elementin belirlenmesinde kullanılan analitik tekniklerin ilerlemesi ile tamponlanmamış tuz çözeltileri, seyreltik asit çözeltileri ve kompleksleştirici reaktifler gibi daha 'ılımlı' reaktiflerin kullanılması yaygınlaşmıştır. Seyreltik asitler, yer değiştirebilir, karbonat, demir ve mangan oksit, organik bağlanmış fraksiyonlardaki bağlı eser elementleri kısmen çözer. Kompleksleştirici reaktifler sadece yer değiştirebilir elementleri değil, organik madde kompleksleri ve toprak hidroksitlerine bağlı elementleri de çözer. Özütleyici reaktifler seçici olmayabilirler, analitik işlemlerdeki küçük bir değişiklik sonuçlarda büyük etkilere neden olmaktadır. Toprak için bazı liçing işlemleri farklı uyarlamalarla ve farklı amaçlarla değişik ülkelerde (Çizelge 1.2.) kullanılmaktadır (Rauret, 1998).

Çizelge 1.2. Bazı Avrupa ülkelerinde kullanılan yaygın özütleme yöntemleri

Ülke	Yöntem	Amaç
Almanya	1 mol/L NH ₄ NO ₃	Hareketli eser element belirlenmesi
Fransa	0.01 mol/L Na ₂ -EDTA +1 mol/L CH ₃ COONH ₄ pH=7 DTPA 0.005 mol/L + TEA 0.1 mol/L + CaCl ₂ 0.01 mol/L pH=7.3	Gübreleme amaçla mevcut Cu, Zn ve Mn belirlenmesi
İtalya	0.02 mol/L EDTA+ 0.5 mol/L CH ₃ COONH ₄ , pH=4.6 DTPA 0.005 mol/L + TEA 0.1 mol/L + CaCl ₂ 0.01 mol/L pH=7.3	Asidik topraklardan mevcut Cu, Zn, Fe ve Mn belirlenmesi
Hollanda	CaCl ₂ 0.1 mol/L	Kirli topraklardaki ağır metallerin belirlenmesi ve hareketliliği
İsviçre	NaNO ₃ 0.1 mol/L	Çözünür ağır metal (Cu,Zn Cd, Pb ve Ni) belirlenmesi
İngiltere	EDTA 0.05 mol/L pH=4	Cu belirlenmesi

1.4.2. Sedimentlerde Kullanılan Yaygın Özütleme Yöntemleri

Yer değiştirebilir metallere, toprakta olduğu gibi, sedimentlerde de 'yumuşak' özütleme yöntemleri seçici olarak çekilebilir. Diğer reaktifler seçici değillerdir. Değişik sediment fazlarına bağlanmış metallere birlikte çekerler. Sedimentte ağır metallere adsorplandığı fazlar; oksitler, sülfatlar ve organik fazlardır. Fraksiyonlama, ardışık özütleme yöntemleri kullanılarak yapılır. Karbonata bağlı metallere, indirgen ortamlarda salınan metallere (bunlar demir ve mangana bağlıdır), yükseltgen reaktiflerle özütleme yöntemleri (organik madde ve sülfite bağlı olanlar), ve kalıntı fazlarına bağlı olan metallere ardışık özütleme yöntemleri kullanılarak sedimentten fraksiyonlar şeklinde ayrılırlar. Ardışık özütleme yöntemlerinde genellikle reaktifler şu sırayı izler; tamponlanmamış tuz çözeltileri, zayıf asit çözeltileri, indirgen reaktifler, yükseltgen reaktifler ve kuvvetli asitler.

Çizelge 1.3. de ardışık özütleme de metallere fraksiyonlamada sık kullanılan özütleme yöntemleri verilmiştir (Rauret, 1998).

Çizelge 1.3. Ardışık özütleme yöntemlerinde en çok kullanılan Özütleme reaktifleri

Fraksiyon	Özütleme Reaktif
Suda çözülebilir fraksiyon	H ₂ O
Yer değiştirebilir ya da zayıf adsorplanmış fraksiyon	NaNO ₃ 0.1 mol/L KNO ₃ 0.1 mol/L MgCl ₂ 1 mol/L CaCl ₂ 0.05 mol/L Ca(NO ₃) ₂ 0.1 mol/L NH ₄ OAc 1 mol/L, pH=7
Karbonat bağlı fraksiyon	HOAc 0.5 mol/L HOAc/NaOAc 1 mol/L, pH=5
Fe ve Mn'in sulu oksitine bağlı Fraksiyon	NH ₂ OH.HCl 0.04 mol/L (asetik ya da nitrik asit içerisinde) NH ₄ O _x Sodyum ditionit, sodyum sitrat, sodyum bikarbonat (DCB)
Organik olarak bağlı fraksiyon	H ₂ O ₂ NaOCl

Suda çözülebilir fraksiyonlar iki şekilde elde edilebilir; diyaliz torbaları ve tüpleriyle, ya da klasik liçing yollarıyla. Yer değiştirebilir fraksiyonlar pH 7'de kuvvetli ya da zayıf asit ve bazların tuzları gibi elektrolitler, oksit ve hidroksitleri şeklinde çökmesini önlemek için kullanılırlar. Karbonata bağlı fraksiyon için genellikle asetik asit

gibi bir asit ya da asetik asit-sodyum asetat gibi bir tampon çözeltisi kullanılır. İndirgen bir reaktif kullanıldığında genellikle demir ve mangan oksitlere bağlı metaller çözeltilmeye alınır. Demir oksidi tamamen çözmeseyse de, hidroksilaminin asidik çözeltisi en çok kullanılan indirgen reaktiftir. Amonyum oksalat karanlıkta kullanıldığı zaman en etkin gibi görünmesine rağmen özellikle düşük pH'larda ağır metal oksalatları çökebilmektedir.

Sodyum ditionit/sitrat/karbonat reaktifleri oksit ve hidroksitleri çözebilmektedir. Fakat demirce zengin silikatlara etki etmektedir. Görüldüğü gibi indirgen reaktifler ne seçici ne de demir mangan oksitleri için tamamen yeterli reaktiflerdir. Ardışık özütlemelerde kullanılan diğer bir reaktif grubu ise yükseltgen reaktiflerdir (organik maddeleri ve sülfiti sülfata yükseltgerler). Bu grup içerisinde H_2O_2 ve $NaOCl$ en çok kullanılır.

1.4.3.Ardışık Özütleme Yöntemleri

Ardışık özütleme Yöntemleri toprak ya da sediment örneklerinde metallerin bağlanma formlarının (zayıf bağlı, Mn- Fe oksitlerine bağlı , organik bağlı) belirlendiği, reaktiflerin bir dizi işlemlerle ard arda numune ile muamele edildiği yöntemlerdir.

Çok çeşitli olan özütleme işlemleri değişik metaller için uygundur ve özütleme şartlarının ya da ortamlarının çeşitliliği değişen sediment ve toprak örneklerini çözmek için değişik olanaklar sağlarlar. Uygun bir özütleme işlemi seçmek için aşağıdaki noktalar dikkatlice incelenmelidir:

- Özütleyiciler,
- Özütleme adımları ve sıralanışı,
- Kimyasalların derişimi,
- Özütleme pH'sı,
- Çözelti/katı oranı ve özütleme kapasitesi,
- Özütleme zamanı ve yardımcı işlemler (çalkalama v.s.),
- Özütleme sıcaklığı.

Bir reaktifin eser elementi topraktan ya da sedimentten çözmesi ya da desorplama verimi genellikle derişimin ya da iyonik şiddetin artması ile artar.

Eklenen reaktif ve sediment ya da toprak miktarının bağlı oranı sonuçlarda değişik etkilere neden olabilir. Özütleyici reaktifin bir metal fraksiyonunu çözme kapasitesi örnekteki metal derişiminden fazlaysa özütteki metal derişimi (mg/L özütleyici) çözelti/ katı oranı artması ile azalır ve özütlenen miktar çözelti/ katı oranı artması ile sabitlenir. Sediment ve toprak örnekleri çoklu faz ve çoklu bileşik sistemleri oldukları için incelenen tür dışındaki diğer bileşenlerin de seçici olmayan çözünmeleri

gerçekleşebilmektedir. Wenzel ve arkadaşları, yumuşak reaktiflerin, bol bulunan elementlerin (örneğin Ca, Al, Mg, K) özütlenme veriminin, çözelti/katı oranı arttıkça artacağını göstermişlerdir. Bu durum kuvvetli reaktiflerle, özütleyicinin toprakta aşırı bulunan özel bir türü çözme kapasitesi için de geçerli olacağı ileri sürülmüştür (Hlavay, 1998).

Bir özgül faz için seçicilik veya bağlanma formu çoğu yöntemlerle tahmin edilemez. Pratikte türlerin seçici liçini bazı etkenler etkiler. Bunlar;

- Seçilen reaktifin kimyasal özellikleri,
- Deneysel parametreler,
- Tekli özütleme adımlarının ard arda sıralanışı,
- Tekrar adsorpsiyon gibi durumların olması,
- Heterojenliktir.

Eğer bir reaktif özgüllüğü yönünden incelenecekse, tüm bu etkenler iyi düşünülmelidir. Ardışık özütleme yöntemlerindeki fazlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

- Hareketli Faz: Bu fraksiyon suda çözünür ve kolay yer değiştirebilir metaller ve metal-organik komplekslerini içerir. Burada kullanılan kimyasallar şu şekilde gruplandırılır.
 1. Su ve çok seyreltik tuz çözeltileri (iyonik şiddet < 0,01 mol/L).
 2. pH tampon kapasitesi olmayan nötr tuz çözeltileri (örneğin CaCl₂, NaNO₃).
 3. pH tampon kapasitesi olan tuz çözeltileri (örneğin NH₄Ac).
 4. Organik kompleksleştiriciler (DPTA, EDTA bileşikleri).
- Kolay Hareketlenebilir Fraksiyon: Bu fraksiyon yüzeye zayıf bağlı türleri içerir (Bazen zayıf kuvvetlerle bağlı metal-organik kompleksleri ve CaCO₃'bağlı türleri de içerir. Karbonatlara bağlı eser elementleri çözmek için genellikle tampon çözeltileri kullanılır, Hac/NaOAc, pH=4,75).
- Kolay İndirgenebilir Fraksiyon: Genellikle pH'2'de NH₂OH.HCl kullanılır. Fakat bu adım küçük ayrıntılarda farklılık gösterir. Örneğin katı/çözelti oranı, uygulama süresi, yıkama adımı gibi
- Organik Bağlı Fraksiyon: Organik bağlı elementlerin çözüldürülmesinde değişik yaklaşımlar vardır:
 1. Yükseltgenmeyle elementin salınımı,
 2. Çözüldürme yardımıyla elementin salınımı,

3. Ortama kompleksleştirici reaktif eklemeye elementin salınımı.

Organik olarak bağlı fraksiyon kendi içerisinde üçe ayrılır;

1. Mn-Oksit Bağlı Fraksiyon: Bu fraksiyon kurutma işlemine ve pH değişimine karşı duyarlıdır.
2. Fe ve Al- Oksite Bağlı Fraksiyon: Bu fraksiyon içinde demire bağlı fraksiyon amorf Fe fraksiyonu ve kristal Fe bağlı fraksiyon olarak ikiye ayrılabilir.
3. Kalıntı Fraksiyonu: Bu fraksiyon genellikle kuvvetli asitlerle (HF/ HClO₄/HNO₃) çözülürler.

Toprak ve sediment örnekleri için yaygın kullanılan ardışık özütlenme yöntemi Tessier yöntemidir ve birçok bilim adamı tarafından modifiye edilmiştir. Bu modifikasyonlardan çoğu demir ve mangan oksit ve hidroksit fazlarının ayrılmasını daha özgül hale getirmektedir. Çizelge 1.4.'te en yaygın kullanılan ardışık özütlenme yöntemlerinden, Tessier, Förstner ve Meguellati yöntemleri verilmiştir (Rauret, 1998).

Çizelge 1.4. Ardışık özütlenme yöntemleri

Yöntem	1. Adım	2. Adım	3. Adım	4. Adım	5. Adım
Tessier	MgCl ₂ , pH 7, Zayıf Bağlı fraksiyon	NaOAc, pH 5, Karbonata bağlı fraksiyon	NH ₂ OH.HCl, 0.04 mol/L, %25 lik HOAc Fe/Mn oksitleri, fraksiyonu	H ₂ O ₂ 8.8 mol/L HNO ₃ /NH ₄ OAc Organik madde ve sülfid bağlı fraksiyon	HF/HClO ₄ Kalıntı, silikat fazı
Förstner	NaOAc, 1 mol/L, pH 5, Zayıf Bağlı ve karbonata bağlı fraksiyon	NH ₂ OH.HCl, 0.1 mol/L, kolay indirgenbilir fraksiyon	NH ₄ O _x /HO _x , 0.1 mol/L, pH 3, karanlıkta, kısmen indirgenbilir fraksiyon	H ₂ O ₂ 8.8 mol/L, pH 7, NH ₄ OAc, organik madde+ sülfid fraksiyonu	HNO ₃ , kalıntı, silikat fazı fraksiyon
Meguelliati	BaCl ₂ 1 mol/L, pH 7, Zayıf Bağlı fraksiyon	H ₂ O ₂ 8.8 mol/L+HNO ₃ organik madde+ sülfid fraksiyonu	NaOAc, 1 mol/L, pH 5, karbonat bağlı fraksiyon	NH ₂ OH.HCl, 0.1 mol/L, %25 lik HOAc, Fe/Mn oksitleri fraksiyonu	Küllendirme, HF/HCl, kalıntı fraksiyon

Çok çeşitli özütlenme ortamları olmasına rağmen, benzer işlemler oldukça değişik miktarda metal özütlenmesi verimi verebilirler. Derişim, ortam pH'ı, çözelti/katı oranı ve özütlenme süresi gibi parametreler özütlenme seçiciliğini etkilerler. Tek bir özütlenme adımının dengeye getirilmesinin geleneksel uygulaması katı faz/reaktif karışımının karıştırılması ve çalkalanmasıdır. Genel anlamda özütlenme işlemlerinin seçiciliğini artırmak için uygun adımların işleme dikkatli bir şekilde eklenmesi gerekmektedir. Özütlenme adımları için genel-geçerli bir çözültiden bahsetmek oldukça zordur, çünkü

değişik toprak ve sediment matrisleri için uygun tek bir çözelti yoktur. Çalışmanın amacı, katı matrisin türü ve ilgilenilen tür en uygun yöntemin seçilmesinde dikkat edilecek noktalardır. Kısmi çözündürme teknikleri, örneğin matrisinde bulunan karmaşık yapılardan sadece ilgilenilen tür için seçici olmalıdır. Çok adımlı ardışık özütleme yöntemlerinde her bir adım, farklı yapıları bir öncekinden farklı kimyasal etkinliğe sahip reaktiflerin örnek ile etkileştirilmesi biçiminde düzenlenir.

1.5. Mikrodalga İle Bozundurma

Hem inorganik hem de organik örneklerin parçalanması için mikrodalga fırınların kullanılması ilk önce 1970'lerin ortalarında önerilmiş ve günümüzde örnek hazırlama için önemli bir yöntem haline gelmiştir (Perez-Cid ve ark., 1999). Mikrodalga bozundurması hem kapalı, hem de açık kapta yürütülebilir, fakat kapalı kap, daha yüksek basınçlar ve sıcaklıklar elde edilebildiği için daha çok tercih edilir.

Bir alev veya ısıtıcı tabla kullanılarak yapılan bozundurma işlemlerine göre, mikrodalga bozundurmasının başlıca üstünlüğü hızlı olmasıdır. Tipik olarak, zor örneklerin mikrodalga bozundurması bile, beş ile on dakikada tamamlanabilir. Buna karşılık, parçalanma bir alev veya ısıtıcı tabla ile ısıtılarak yapıldığında aynı sonuçlar için bir kaç saat ya da gün gerekebilir. Bu fark, enerjinin iki yöntemde, çözelti moleküllerine farklı mekanizma ile aktarılmasından kaynaklanır. Alışılmış yöntemlerde ısı aktarımı iletme yoluyla olur. İletme ile ısıtmada kullanılan kaplar çoğunlukla zayıf iletken olduklarından, kabı ısıtmak ve ısıyı iletme ile çözeltiye aktarmak için uzun zaman gerekir. Ayrıca, çözeltideki konveksiyon sebebiyle, sadece sıvının küçük bir kısmı, kabın sıcaklığına ve böylece kendi kaynama noktasına ulaşır. Buna karşılık, mikrodalga enerjisi, hemen hemen kabı hiç ısıtmadan doğrudan çözelti moleküllerinin tümüne aktarılır. Bu yüzden çözeltilinin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama sakalığına ulaşılır.

Önceden belirtildiği gibi, mikrodalga bozundurması için kapalı kap kullanımı bir üstünlüğü, artan basıncın bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıkların oluşmasıdır. Ayrıca, buharlaşma kayıpları önlediği için, reaktif tüketimi çarpıcı biçimde azalır ve böylece reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri azalır. Bu tip parçalanmaların diğer bir üstünlüğü de, örneklerdeki uçucu bileşenlerin kayıplarının tamamen önlenmesidir. Son olarak, kapalı kap mikrodalga bozundurması, kolaylıkla otomatik hale getirilebilir ve böylece analiz için örnek hazırlama zamanı azaltılabilir.

Mikrodalga bozundurma kapları, mikrodalgalar için geçirgen malzemelerden yapılır. Bu malzemeler aynı zamanda ısıya karşı ve bozundurmada kullanılan çeşitli

asitlerin kimyasal etkilerine dayanıklı olmalıdır. Çözmede yaygın olarak kullanılan birçok asit için Teflon, hemen hemen ideal bir malzemedir. Teflon, mikrodalgalar için geçirgen olup, yaklaşık 300°C'lık bir erime noktasına sahiptir ve yaygın asitlerin herhangi birinden etkilenmez. Bununla beraber, sülfürik ve fosforik asitlerin kaynama noktaları Teflonun erime noktasının üstündedir. Bu durum, bozundurma sırasında sıcaklığın denetimi için dikkat edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu asitler için bazen Teflon yerine kuartz veya borosilikat cam kaplar kullanılır. Bununla beraber, silikat kapların sakıncaları vardır. Silikat kaplar, silikatların ve refrakter alaşımların parçalanması için sıklıkla kullanılan bir reaktif olan hidroflorik asitten etkilenir. Yüksek basınçlı mikrodalga kapları, orta basınçlı kaplardan 10 katı daha büyük basınçta çalışmak üzere tasarlanmıştır. Bu alette tavsiye edilen en yüksek sıcaklık 250°C'dir. Kalın duvarlı bomba gövdesi, mikrodalgaları geçiren bir polimerik malzemeden yapılmıştır.

Son on yılda, reaktifler kullanılarak mikrodalga etüvlerde gerçekleştirilen kapalı kap bozundurmalarının kullanımı ile ilgili literatürde yüzlerce makale çıkmıştır. Bu uygulamalar iki grupta toplanabilir. (1) organik ve biyolojik örneklerin yükseltgenerek parçalanması (yaş küll etme) ve (2) endüstride karşılaşılan refrakter inorganik maddelerin parçalanması. Her iki durumda da, zamandan önemli tasarruf sağladığı için büyük ekonomik kazanç sebebiyle, bu yeni teknik alışılmış eski yöntemlerin yerini almaktadır(Torres ve ark., 1997).

1.6. Ultrasonik Çözündürme Yöntemi

Ses dalgaları katı, sıvı ya da gazların içinden geçen mekanik titreşimlerdir. Ultrasonik ses dalgaları ise insanların duyamayacağı aralıktan (1-16 kHz). daha yüksek bir frekans aralığına sahiptir. En küçük ultrasonik frekansı normalde 20 kHz civarındadır. En yüksek frekans ise sinyali oluşturabilme yeteneğiyle sınırlıdır. Bazı uygulamalarda frekanslar GHz olarak kullanılmaktadır. Ses dalgaları aslında elektromanyetik dalgalardan farklıdır. İkincisi radyo dalgaları, infrared, görünür ya da UV ışınları, X ışınları, gama ışınları vakumdan geçebilirler. Ancak ses dalgaları madde içinden hareket etmek durumundadır. Genleşme ve sıkıştırma hareketleriyle ortamdan geçerler. Genleşme ve sıkıştırma hareketleri molekülleri farklı taraflara yönlendirir.

Sıvı içinde, genleşme hareketleri negatif basınç oluşturur. Eğer ultrasonik ses yeterince güçlü ise genleşme hareketleri sıvı içinde baloncuklar ve boşluklar oluşturur. Bu işlem buhar balonları oluşuncaya kadar devam eder. Bu durum kavitasyon olarak adlandırılır. Proses yaklaşık olarak 400 μ s' de gerçekleşir.

Ultrasonik destekli liç, farklı örneklerden, bir seri analiti ayırmak için etkili yoldur. Çok yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda ultrasonik enerji kullanılarak, sıvı fazdan (Luche, 1997) ya da organik fazdan yüksek özütleme verimiyle ayrıldığını göstermişlerdir. (Ashley ve ark., 1998; Arrudaa ve ark., 2003; Collasiol ve ark., 2004;).

Ultrasonik banyolar ve katı prob sistemleri, farklı örneklere (toprak sediment, bitki, gıda, organik, vb) uygulanarak eser metal analizinde geleneksel özütleme verimlerinden daha yüksek verimlerin kazanıldığını göstermişlerdir (Al-Merey ve ark., 2002; Lavilla ve ark., 1999).

1.7. Örneklerdeki Analit Miktarının Tayini

Birçok analitik laboratuvarlarında, eser element analizleri genellikle atomik spektroskopik yöntemlerle yapılır. Çevresel ve sağlık alanında, eser elementlerin etkilerinin araştırılması, 1970'li yıllardan buyana AAS ve AES tekniklerinin kullanılması ile önem kazanmıştır.

1.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

1.7.2. Işık Kaynakları

AAS' de kullanılan ışık kaynaklarından en fazla tercih edilen oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Lamba silindir seklindedir ve içerisinde anot ve katot bulunmaktadır. Katot analizi yapılacak olan elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmıştır. Anot ile katot arasında bir gerilim uygulanır ve lamba içerisindeki asal gazın iyonlaşması sağlanır. Ortamdaki iyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeyden metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom kararsızdır. Bu atom temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yapacaktır. Yani hangi elementin analizi yapılacak ise o elemente ait oyuk katot lambası kullanılmalıdır.

AAS' de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu lamba ise uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır.

1.7.3. Atomlaştırıcılar

AAS de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir.

Diğer bir atomlaştırıcı olan elektrotermal atomlaştırıcı grafit fırındır. Fırın elektriksel dirençle 3000°C' ye kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

1.7.4. Yöntemde Karşılaşılabilen Girişimler

AAS yönteminde karşılaşılabilecek girişimler, okunması gereken absorbanstan daha fazla veya daha düşük sinyallere neden olmaktadır. Bu girişimler;

İyonlaşma Girişimleri: Atomlaştırıcıda, atomların bir kısmı uygulanan sıcaklık nedeniyle iyonlaşırlar. İyonlarla atomların spektral hatları aynı dalga boyunda olmadığı için okunması gereken absorbanstan daha küçük değer okunmasına neden olur. Bunu girişim için örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi küçük başka bir element eklenmelidir. Li, Na ve K bu amaç için kullanılabilir.

Kimyasal Girişimler: Atomlaştırıcıda olabilecek kimyasal tepkimeler sonucunda ortaya çıkabilir. Örneğin alevli atomlaştırıcıda oksijen analiz yapılacak elementle reaksiyona girerek kararlı bileşiklerini oluşturabilirler. Oluşan kararlı oksitler sonucunda atom derişimin azalması okunan absorban değerinin de, okunması gerekenden az olmasına neden olur. Bu tür girişimleri önlemek için bazan hava-asetilen yerine N₂O-asetilen alevi kullanılabilir. Diğer bir çözüm ise spektroskopik tamponların kullanılmasıdır.

Spektral Girişimler: Oyuk katot lambalarının çizgileri çok dar olduğu için, çakışan çizgilerden oluşan girişime az rastlanır. Örnekte bulunan iki elementin aynı dalga boyunda ışığı absorplaması sonucunda ortaya çıkan bir sorundur. Böylelikle dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışık ulaşır buda daha büyük bir absorban değeri okunmasına neden olur. Örneğin, alüminyumun 302,215 nm de ölçümüne dayalı bir tayinde 308.211 nm de absorpsiyon yapan vanadyum girişime neden olur. Bunu engellemek için analizi yapılacak elementin girişim yapan elementle çakışmayan bir dalga boyu kullanılır.

Zemin Girişimleri: Analitin içinde bulunduğu ortamdan dolayı ileri gelen ışık saçılmaları ve moleküler absorpsiyonlar, özellikle grafit fırınlı çalışmalarda önemli girişimlere yol açar. Bunlara zemin girişimleri denir. Çoğu zaman zemin girişimlerinin kaynağı bilinmez. Çünkü zemin girişimleri örnekten örneğe zamanla değişir. Örneğin,

fırının kullanım süresiyle kalitesi de zemin girişimine yol açabilmektedir. Zemin girişimler özel tekniklerle giderilir. Bu girişimlerin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde iki ölçüm yapılır; birincisi analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbanları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin derişimi düzeltilmiş analit absorbanı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

Çift Çizgi (Hat) Yöntemi: Birinci ölçüm OKL'den gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı (Ar, Ne) ya da içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikte, analit dalga boyundan 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi: Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorban ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbanı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorban elde edilir.

Zeeman Yöntemi: Manyetik alan etkisindeki çizgiler 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ^+ ve σ^-), bunun iki yanında simetrik (π' 'den yaklaşık 0.01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup birbirlerine diktirler. OKL'nin önüne döner bir polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ard arda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelem ışınlar, bir π -bileşeni, bir σ bileşeni ile etkileşerek absorban verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbanları toplamı, σ bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbanı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanıdır.

Smith-Hieftji Yöntemi: OKL'sı normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirise (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbanı ve zemin absorbanı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda ise yalnızca zemin absorbanı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş analit absorbanıdır.

1.7.5. Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)

Genel olarak atomlaştırıcılar, numunelerdeki bileşenleri sadece atomlarına veya basit temel iyonlarına dönüştürmez, aynı zamanda bu türlerin bir kısmını daha yüksek

elektronik seviyelere uyarır. Uyarılan türlerin hızla durulması, kalitatif ve kantitatif elementel analizde yararlı olan ultraviyole ve görünür çizgi spektrumları oluşturur.

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri, alev emisyon spektroskopisi yönteminin de uygulanabileceği şekilde üretilmektedir. Alev emisyon spektroskopisi yönteminin uygulandığı durumlarda ışık kaynağı kullanılmaz ve alev ve monokromatör arasına mekanik bir ışık bölücü yerleştirilir. Burada ışık bölücünün kullanılma nedeni, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerindeki dedektörün sadece alternatif akım sinyaline cevap verecek şekilde yapılmış olmasıdır. Sadece AES uygulanabileceği şekilde üretilen cihazlarda ise, dedektör doğru akım sinyaline cevap verecek şekilde yapıldığı için, ışık bölücüye gerek yoktur. Bu tür spektrofotometrelere alev fotometresi adı verilir.

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde AES'de de plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

1.7.6. Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Yöntemleri

1970'li yılların ortalarında ticari olarak üretilen plazma atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcılara göre çeşitli üstünlükler taşır. Plazma atomlaştırması hem termal emisyon hem de floresans spektroskopisi için kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon yöntemleri için kullanılması ise fazla yaygınlaşmamıştır.

Plazma önemli ölçüde katyon ve elektron içeren bir iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizinde kullanılan argon plazmada, örnek katyonları da katkıda bulunmakla birlikte, argon iyonları ve elektronlar elektrik üreten temel türlerdir. Plazmada bir kez oluşturulduktan sonra argon iyonları, bir dış enerji kaynağından yeterli enerjiyi absorplayarak plazmanın devamını sağlayacak diğer iyonlaşmalar için gerekli sıcaklığı koruyabilir. 10 000 K kadar yüksek sıcaklıklar elde edilebilir. Üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır. Bunlar:

- 1) İndüktif eşleşmiş plazma (ICP),
- 2) Doğru akım plazması (DCP),
- 3) Mikrodalga plazma (MIP).

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (bek) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10–17 mL argon gazı geçer. En geniş borunun çapı 2.5 cm dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41 MHz de 0.5-2 kw tır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar

indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya baslar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K e kadar yükselir.

En içteki kuvars borudan geçen argon gazı akışıyla plazma içerisinde örnek taşınır. Örnek ağıta üç şekilde verilir.

- 1) Aerosol halinde: Ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınır.
- 2) Buhar halinde: Plazmaya sıvı ve katı örnekleri vermek için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılır.
- 3) İnce toz halinde: Nebulizer yerine lazer kullanılır.

ICP ile atomlaştırmanın bazı üstünlükleri vardır. Örnek atomları plazmadan gözleme noktasına kadar sıcaklığı 6000- 8000 °K aralığında değişen yüksek sıcaklığa ulaşırlar. Diğer atomlaştırıcılarla elde edilen en yüksek sıcaklık ise 3000° C'dir. Bu durum bu yöntemin kesinliğini ve duyarlılığını daha yüksek yapar. Yüksek sıcaklık yüksek uyarılma oranı, bu da yüksek emisyon şiddeti sağlar. Yüksek emisyon şiddeti de yöntemin duyarlılığını artırır.

Örnek atomları taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000 K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma olur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması sonucunda diğer yöntemlerde karşılaşılan kimyasal girişim sorunu ile daha az karşılaşırken iyonlaşma girişimi yok denecek kadar az olur. Elde edilen çok yüksek sıcaklık nedeniyle çok kararlı bileşikler bile, plazma sıcaklığında atomlarına ayrışırlar. Alevli AAS ve alevli AES'de nadir toprak elementleri ve B, Si gibi bozunmayan, oksit ve hidroksit veren elementlerin analizinde duyarlık düşüktür. Fakat ICP de bu elementlerin atomlaşmasında böyle bir sorun yoktur. Bu, başta oksit türü olmak üzere kimyasal girişimlerin olmaması demektir.

ICP AES yönteminde atomlaşma inert bir ortam içinde olur. Sıcaklık plazma olduğu bölgede en yüksek ve 10000 ° K olup yukarı doğru 6000 °K'e düşer. Gözleme bölgesinde 6000 - 8000 ° K olup analit atomlarının bu bölgeye gelme süresi 2 ms kadar olup bu süre alevdekine göre 2-3 kat daha uzundur. Bu emisyon şiddetini ve bu yolla da duyarlılığı artıran bir etkendir.

Yüksek sıcaklıkta beklenen analitin iyonlaşmasının plazmada olmadığı veya düşük derecede olduğu hayretle görülmüştür. Plazmada argonun iyonlaşmasından ileri gelen yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle iyonlaşma büyük ölçüde engellenir. Diğer

atomlaştırıcılar da iyonlaşma önemli bir girişim türü olup bunu gidermek için önlem almak gerekir. ICP de ise bu tür önleme gerek yoktur.

Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle öz absorpsiyon ve öz dönüşüm etkileriyle karşılaşmaz. Uyarılma oranı sıcaklık dalgalanmasından etkilenir ve yöntemin kesinlik ve duyarlılığını olumsuz etkiler. Plazmada sıcaklık kesiti tek düzedir. Yani aynı bölgenin sıcaklığı değişmez. Bunun sonucu ayar eğrilerinde doğrusal aralık daha geniştir. Bu çalışma rahatlığı sağlar.

ICP-AES analizlerinde aynı anda birden çok element analizi yapılabilmektedir. Alev atomlaştırıcıda ise alev koşulları bazı elementler için değiştirilmesi gerekir. Üstelik AAS' de her bir element için ayrı lamba gerekir.

ICP teknolojisinin ilk yıllarında emisyonların plazmanın yan tarafında gözlemlendiği radyal tekniği kullanılmaktaydı. Daha sonraları, plazmanın bek ekseni doğrultusunda izlenebildiği aksiyel sistemler geliştirildi.

Farklı elementlerin sıcak bölgede farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle radyal plazma tekniğinde gözlem yüksekliği çok önemlidir. Aksiyel sistemlerde ise plazma ekseni boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta bu da duyarlılığın artmasına fakat çalışabilir üst sınırı düşmektedir. Bu nedenle düşük derişimlerde aksiyel sistemler tercih edilmelidir.

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standart çözeltiler hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart ayar eğrisi hazırlanır. Bu ayar eğrisine göre metal analizleri yapılır.

Alevli AAS ve ETAAS (ppb)'nin tayin sınırları aralığına düşen ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spektrometry) geliştirilmiştir. 1980'li yılların başında ICP ve MS tekniklerinin birleştirilmesi ile ICP-MS tekniği piyasaya sunulmuştur. Tayin sınırı ng/L ya da daha düşük düzeylere inebilmektedir. Çoklu element belirlenmesine yönelik analitik teknikler (ICP-AES ve ICP-MS) metal ve metal olmayan elementlerin belirlenmesine olanak sağlar.

1.8. AMAÇ

İdeal bir örnek hazırlama tekniği çözücüsüz (ya da minimum çözücü tüketimi) gerektirmeli, basit, ucuz, etkin, seçici, hızlı uygulanabilir, ölçme yöntemleriyle uyumlu olmalıdır.

Doğal su sistemlerindeki (deniz, göl, ırmak, vb.) sediment örneklerinde ağır metal analizinin yapılması çevresel kirlenmenin saptanmasında önemli bir belirteçtir. Bu tür örneklerde zehirli metallerin toplam derişimlerinin yanında özgün kimyasal formlarının da (adsorbe, oksit ve organik bağlı) belirlenmesi oldukça önemlidir.

Sediment örneklerinin element analizinde en önemli sorunlardan biri örneğin çözümlendirme adımını kapsar. Sediment örneklerinde sıklıkla kullanılan değişik ardışık özütleme ve toplam çözümlendirme yöntemleri geliştirilmiştir (Mossop ve ark., 2003).

Son yıllarda, doğal örneklerin metal analizi için çözümlendirmesi işleminde ultrasonik etkinin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. 20 kHz'de yüksek şiddette pulsalar üreten katı prob destekli ultrasonik işlemcilerin kullanımıyla, doğal örneklerin çözümlendirme süreleri minimuma çekilebilmektedir.

Günümüzde sediment örneklerinin çözümlenmesi için yaygın ve en etkin yöntem olarak, Avrupa Birliğini Referans Bürosunun (BCR) önerdiği ardışık özütleme yöntemi kullanılmaktadır (Quevauviller ve ark., 1993). Bu yöntemde bir adım ortalama 16 saat sürmektedir. Bu çalışmada, ultrasonik etkinin bu yöntemde uygulanması ile bu sürelerin minimuma çekilmesi planlanmıştır. Ayrıca, sediment örneklerine, kral suyu (ISO 11466) ve mikrodalga çözümlendirme yöntemleri de uygulanarak, kazanımlar araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu ve verimi, sertifikalı standart toprak örneği üzerinde (Montana Soil 2711) test edilmiştir.

2. MATERYAL ve METOD

Giriş bölümünde amaçlanan araştırmalar Şubat 2004-Ekim 2005 tarihleri arasında C. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı, Gazi Osman Paşa Üniversitesi (Tokat) Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı ve Sivas Tarım İl Kontrol Müdürlüğü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

2.1. İncelenen Materyal (Sediment Örnekleri)

Sediment örnekleri, Tödürge gölünün (Zara-Sivas) üç farklı noktasından (C.Ü. Sosyal tesisleri önü, otoyol kenarı ve küçük göl) ve Hafik gölünden alındı.

2.1.1. Örneklerin Adlandırılması

Tödürge ve Hafik göllerinden alınan sediment örnekleri aşağıdaki gibi tanımlandı.

SED 1: Tödürge gölü C. Ü. sosyal tesisleri önünden,

SED 2: Tödürge gölü, küçük gölden,

SED 3: Tödürge gölü otoyol kenarından ve

SED 4: Hafik Gölü dinlenme tesisleri önünden alındı.

2.1.2. Reaktifler Ve Standartlar

Kullanılan tüm reaktifler (Merck, Darmstadt, Germany) analitik saflıktadır. Tüm çalışmada örnek ve standart çözeltilerinin hazırlanmasında çift distile su kullanıldı. Stok standard çözeltiler 1000 µg/mL Pb, Zn, Ni, Cr, Mn ve Fe AAS standart stok çözeltilerinin uygun oranlarda seyreltilmeleriyle hazırlandı (Merck).

2.1.3. Kullanılan Aygıtlar

Bu çalışmada kullanılan aygıtlar aşağıda sunulmuştur.

- 1) Mikrodalga Fırın: Milestone Ethos D model,
- 2) Mekanik Çalkalayıcı: NÜVE Shaker SL 350,
- 3) Elek Sistemi: Octagon 200 Test Sieve Shaker,
- 4) Santrifüj: Hettich Universal 32,
- 5) Su banyosu: NÜVE Shaking water bath ST 402,
- 6) Analitik Terazisi: Sortarius Basic,
- 7) AAS: UNICAM 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometre,
- 8) ICP-AES: Perkin Elmer, Optima 2000 DV.

2.2. Sediment Örneklerinin Kimyasal Analize Hazırlanması

Sediment örnekleri laboratuvarında önce açık havada sonra etüvde 105 °C'ta 48 saat kurutulup agat havanda öğütüldü ve 200 mesh elekten geçirilerek alta geçen bölümleri alındı.

Sediment örnekleri, ultrasonik destekli ardışık ekstraksiyon (UBCR), Avrupa birliği Referans bürosunun önerdiği; ardışık ekstraksiyon (BCR), mikrodalga (MD) destekli çözündürme ve kral suyu ile toplam çözündürme (ISO 11466 protokollü) olmak üzere dört farklı yöntemle kimyasal analize hazırlandı.

Her bir örnek hazırlama işlemi üç paralel çalışma ile hazırlandı. Boş çözeltiler; her bir yöntem ve adım için ayrı ayrı hazırlandı.

2.2.1. BCR Yöntemi İle Örneklerin Analize Hazırlanması

Sediment Örneklerinin geleneksel ardışık ekstraksiyon yöntemi ile analize hazırlanması için kurutulmuş örneklerle aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi (Quevauviller ve ark., 1993, Perez-Cid ve ark., 1998; Sahuquillo ve ark., 1999; Tokaloğlu ve ark., 2000; Mossop ve ark., 2003; Fernandez ve ark., 2004; Bacon ve ark., 2004).

1.Adım: 50 mL'lik PE santrifüj tüpleri içerisinde, 1.0000g örnek üzerine 40.0 mL 0,11 M CH₃COOH eklendi, oda sıcaklığında 16 saat mekanik sallayıcıda çalkalandı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü 0,11 M CH₃COOH ile 40.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4⁰C'de saklandı. Katı kalıntı 2. adım için saklandı.

2.Adım: Birinci adımdan kalan katı üzerine 40.0 mL 0,10 M NH₂OH.HCl (1 litresinde 25.0 mL 2.0 M HNO₃ içeren) eklendi ve oda sıcaklığında 16 saat mekanik sallayıcıda çalkalandı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kâğıdı ile süzülerek ayrıldı. Süzüntü 0,10 M NH₂OH.HCl ile 40.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4⁰C de saklandı. Katı kalıntı 3. adım için saklandı.

3.Adım: İkinci adımdan kalan katı üzerine 10.0 mL %30'luk H₂O₂ eklenip 1 saat oda sıcaklığında beklendi, 1 saatte 85±2⁰C de çözücü buharlaştırıldı. Bir kez daha 10.0 mL H₂O₂ eklenip aynı işlemler yapıldı. Çözücü yaklaşık kuruluğa değin buharlaştırıldıktan sonra kalıntı üzerine 50.0 mL 1.0 M NH₄OAc eklenmiş ve oda sıcaklığında 16 saat mekanik sallayıcıda çalkalandı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü 1.0 M NH₄OAc ile 50.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4⁰C de saklandı. Katı kalıntı son adım için saklandı.

4.Adım: Üçüncü adımdan kalan katı üzerine, 3.0 mL distile su, 7.5 mL derişik HCl ve 2.5 mL derişik HNO₃ eklendi, bir gece ön bozundurma için beklendi ve daha sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü % 1'lik HNO₃ ile 50.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4⁰C de saklandı.

2.2.2. UBCR Yönteminde Ultrasonik Sürenin Metal Kazanımına Etkisi (Ultrasonik Süre Optimumlaştırma çalışmaları)

Bu çalışmada sediment ve toprak örneklerinin fraksiyonlamasını da yaygın olarak kullanılan BCR yöntemindeki adımlara ultrasonik etki uygulanarak çözündürme işlemi için en uygun süre araştırılmıştır.

Önerilen ultrasonik destekli BCR yönteminde, ultrasonlama süreleri için optimumlaştırma deneylerinin tamamı SED-1 örneği üzerinde yapılmıştır. BCR yöntemine uygulanan ultrasonik etkinin her bir adımdaki metal kazanımına etkisi Kesim 3.1. de tartışılmıştır.

Geleneksel BCR yöntemi ile örnek hazırlama adımlarında kullanılan birinci, ikinci ve üçüncü adımlardaki çözücülerle ultrasonlama süresine (0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 dakikalarda) karşı metal (Pb, Zn, Ni, Mn, Fe ve Cr) kazanımları araştırılmıştır.

BCR yönteminde dördüncü basamakta kral suyuyla çözündürme işlemi uygulanmaktadır. Ultrasonik probun korozyonuna neden olabileceğinden böylesi yüksek derişimlerde probun kullanılması (aygıtın kullanma kılavuzunda) önerilmemektedir. Bu nedenle dördüncü basamağa ultrasonik etki uygulanmamıştır.

2.2.2.1. UBCR 1. Basamakta Ultrasonlama Süresinin Etkisi

50 mL lik PE santrifüj tüpleri içerisine, 1,0000 g'lık örnekler tartıldı. Üzerine 40,0 mL 0,11M CH₃COOH eklendi. Her bir karışım, ultrasonik katı prob ile 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 dakikalarda ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. Örnek 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, çözelti ayrıldı ve süzüldü. Süzüntü 0,11M CH₃COOH ile 40 mL'ye tamamlanarak AAS ve ICP-AES ile metal analizi yapıldı. İncelenen metal kazanımlarının süreyle değişimi Kesim 3.1.1.-3.1.6.'da tartışılmıştır.

2.2.2.2. UBCR 2. Basamakta Ultrasonlama Süresinin Etkisi

Birinci adımdan kalan katı üzerine 40,0 mL 0,10M NH₂OH.HCl eklendi. Karışım, ultrasonik katı prob ile 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 dakikalarda ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü 0,10M NH₂OH.HCl ile 40,0 mL'ye tamamlanarak AAS ve ICP-AES ile metal analizi yapıldı. İncelenen metal kazanımlarının süreyle Kesim 3.1.1.-3.1.6. da tartışılmıştır.

2.2.2.3. UBCR 3. Basamakta Ultrasonlama Süresinin Etkisi

İkinci adımdan kalan katı üzerine 10,0 mL %30'luk H₂O₂ eklenip 1 saat oda sıcaklığında beklendi, 1 saatte 85±2⁰C de çözücü buharlaştırıldı. Bir kez daha 10,0 mL H₂O₂ eklenip aynı işlemler yapıldı. Çözücü yaklaşık kuruluğa değin buharlaştırıldıktan sonra kalıntı üzerine 50,0 mL 1,0 M NH₄OAc eklendi. Karışım, ultrasonik katı prob ile

0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 dakikalarda ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü 1.0 M NH_4OAc ile 50.0 mL'ye tamamlanarak AAS ve ICP-AES ile metal analizi yapıldı. İncelenen metal kazanımlarının süreyle değişimi Kesim 3.1.1.-3.1.6.'da tartışılmıştır

2.2.3. UBCR Yöntemi İle Örneklerin Analize Hazırlanması

Sediment örneklerinin ultrasonik destekli ardışık ekstraksiyon yöntemi ile analize hazırlanması için kurutulmuş örneklerle aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi.

1.Adım: 50 mL lik PE santrifüj tüpleri içerisine, 1,0000 g örnek ve üzerine 40.0 mL 0,11 M CH_3COOH eklendi. Karışım, ultrasonik katı prob ile 6 dakika ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, Whatman 42 süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü 0,11 M CH_3COOH ile 40.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4°C de saklandı. Katı kalıntı 2. adım için saklandı.

2.Adım: Birinci adımdan kalan katı üzerine 40.0 mL 0,10 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (1 litresinde 25.0 mL 2.0 M HNO_3 içeren) eklendi. Karışım, ultrasonik katı prob ile 6 dakika ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü 0,10 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ile 40.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4°C de saklandı. Katı kalıntı 3. adım için saklandı.

3.Adım: İkinci adımdan kalan katı üzerine 10.0 mL %30'luk H_2O_2 eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında beklendi, 1 saatte $85\pm 2^\circ\text{C}$ de çözücü buharlaştırıldı. Bir kez daha 10.0 mL H_2O_2 eklenip aynı işlemler yapıldı. Çözücü yaklaşık kuruluğa değin buharlaştırıldıktan sonra kalıntı üzerine 50.0 mL 1.0 M NH_4OAc eklendi. Karışım, ultrasonik katı prob ile 6 dakika ultrasonik etkiye maruz bırakıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlendi, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü 1.0 M NH_4OAc ile 50.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4°C de saklandı. Katı kalıntı son adım için saklandı.

4.Adım: Üçüncü adımdan kalan katı üzerine, 3.0 mL distile su, 7.5 mL derişik HCl ve 2.5 mL derişik HNO_3 eklendi, bir gece ön bozundurma için beklendi ve daha sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü % 1'lik HNO_3 ile 50.0 mL'ye tamamlanarak analiz için 4°C de saklandı.

2.2.4. Mikrodalga Destekli Çözündürme İle Örneğin Kimyasal Analize Hazırlanması

PTFE kaplara 0,5000 g lık örnek bölümleri üzerine 6.0 mL derişik HCl ve 2.0 mL derişik HNO_3 eklendi. PTFE kaplar uygun basınç altında mikrodalga fırına yerleştirildi ve Çizelge 2.1. verilen mikrodalga çözündürme programı uygulandı.

Çizelge 2.1. Sediment örneklerinin MD ile bozundurma programı

Uygulama süresi, dakika		Uygulanan güç, watt
1. basamak	2	250
2. basamak	2	0
3. basamak	6	250
4. basamak	5	400
5. basamak	8	550
6. basamak	8 dakikalık soğuma	
Toplam 31 dakikalık çözündürme programı ile örnekler analize hazırlandı		

Soğuyan örnek daha sonra 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü analiz için 4°C de saklandı.

2.2.5. Kral Suyu İle Toplam Çözündürme Yöntemi (ISO 11466 Nolu Protokollü) İle Örneklerin Kimyasal Analize Hazırlanması

Sediment örneklerinin kral suyu ile çözündürülmesi işleminde Uluslararası Standartlaştırma Organizasyonu (ISO) tarafından önerilen prosedür uygulanmıştır (Sastre ve ark.,2002). Bu prosedüre göre 3.0000 g'lık örnekler 250 mL'lik Pyrex balonlara konuldu, 28.0 mL yeni hazırlanmış kral suyu karışımı (%37 HCl, %65 HNO₃; 3:1) eklendi. 16 saat ön bozundurma için oda sıcaklığında beklendi, sonra 130±5°C de 2 saat geri soğutucu altında bozunduruldu. Soğuyan örnek daha sonra 20 dakika 5000 rpm de santrifüjlenip, süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü analiz için 4 °C de saklandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

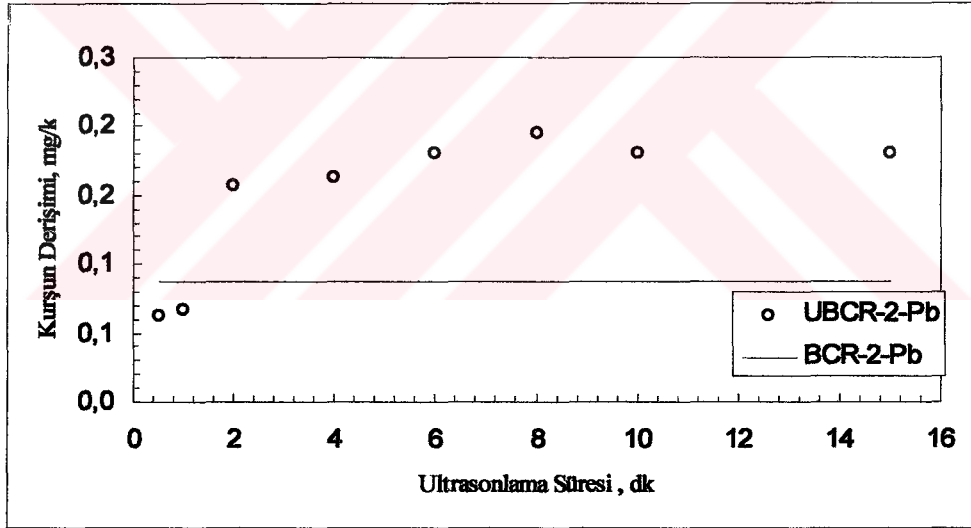
3.1. Ardışık Özütleme Yönteminde Ultrasonik Sürenin Metal Kazanımına Etkisinin İncelenmesi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

Kesim 2.2.2 de açıklanan Ultrasonik optimumlaştırma işlemleri 0.5-15 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve metallerin UBCR ve BCR sonuçları Kesim 3.1.1.-3.1.6'da tartışılmıştır.

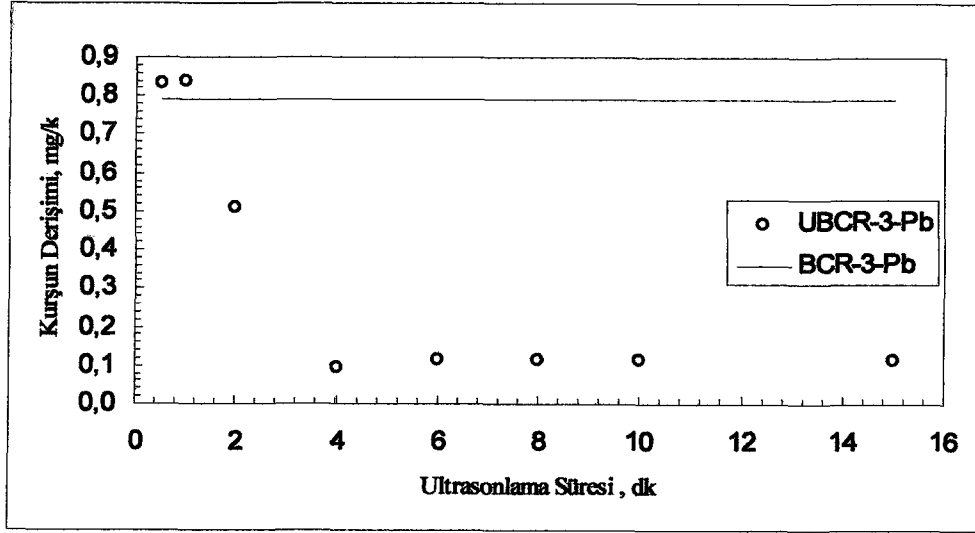
3.1.1. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Pb Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

Ultrasonik destekli ardışık özütleme yöntemiyle birinci basamakta Pb düzeyleri aygıtın belirleme sınırının altında kalmıştır.

UBCR 2. ve 3. basamaklardaki Pb düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.1.a.-3.1.1.b. de sunulmuştur.



Şekil 3.1.1.a. Pb için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.1.b. Pb için ÜBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.1.a. incelendiğinde, 2. basamakta Pb için ÜBCR ile 6. dakikaya kadar düzenli bir artış olduğu, ötesinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. ÜBCR (0.176 ± 0.014 , $n=18$) kazanımı, BCR (0.088 ± 0.040) kazanımından daha yüksek bulunmuştur.

Şekil 3.1.1.b. incelendiğinde Pb derişiminin ilk 0.5 ve 1. dakikalarda değişmediği, ötesinde ise şiddetli bir derişim azalmasının olduğu ve bundan sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. İlk 1 dakikalık ÜBCR kazanımı ile BCR kazanımları yaklaşık aynı gözlenmiştir. Buradaki ilginç derişim azalmasının nedeni ultrasonik etki süresi ile örnek ortamındaki sülfat çözünmelerinin artmasıyla kurşunun sülfatları halinde çökmesine bağlanabilir.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin ÜBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Pb düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1. Pb derişimlerinin 4 sediment örneğinde, ÜBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

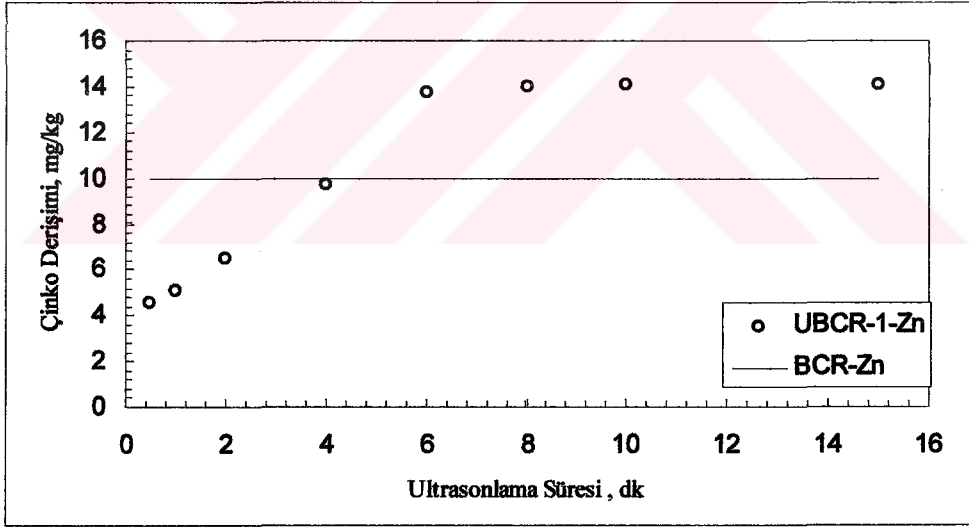
Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	ÜBCR	BCR	ÜBCR	BCR	ÜBCR	BCR	ÜBCR	BCR
1. adım	bsa	bsa	bsa	bsa	bsa	bsa	bsa	bsa
2. adım	0.180 ± 0.016	0.0879 ± 0.04	bsa	0.71 ± 0.06	bsa	0.573 ± 0.05	bsa	0.141 ± 0.05
3. adım	0.12 ± 0.05	0.790 ± 0.03	bsa	1.37 ± 0.21	bsa	0.439 ± 0.027	bsa	0.676 ± 0.014
4. adım	3.71 ± 0.21	3.38 ± 0.12	bsa	1.82 ± 0.11	bsa	0.52 ± 0.03	bsa	11.70 ± 2.4
Σ	4.01	4.26		2.90		1.53		12.5

UBCR yöntemiyle Pb düzeyleri atomik absorpsiyon spektrometresinin belirleme sınırının altında kalmıştır. AAS ile belirlenemeyen derişimlerin ICP-AES de belirlenebilirliğini kontrol etmek için SED-1 özütleri ICP-AES de okunarak Pb derişimleri belirlenmiştir. Dolayısıyla Pb için UBCR'de elde edilen düşük derişimlerin ICP-AES'de okunması daha uygundur.

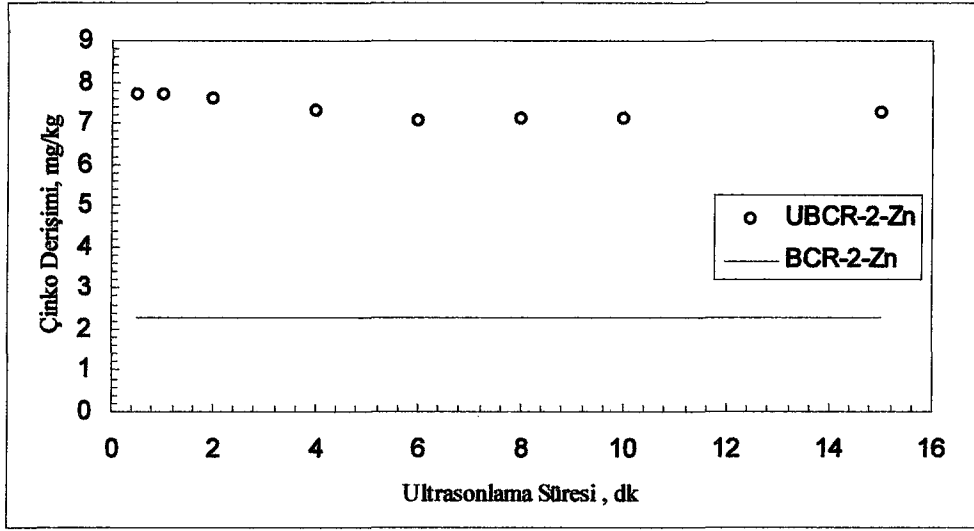
Dört örnekte her iki yöntemle de, 1.adımlarda Pb düzeyleri belirlenememiştir. Dolayısıyla örneğe zayıf bağlarla bağlı Pb düzeylerinin çok düşük olduğu söylenebilir. Ayrıca toplam Pb'nun büyük oranda kral suyu basamağında özütlenmiş olması, incelenen örneklerdeki kurşunun zayıf, indirgen ve organik bağlı fraksiyonlara oranla kalıntı fazında daha yüksek oranda bulunduğunu göstermektedir.

3.1.2. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Zn Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

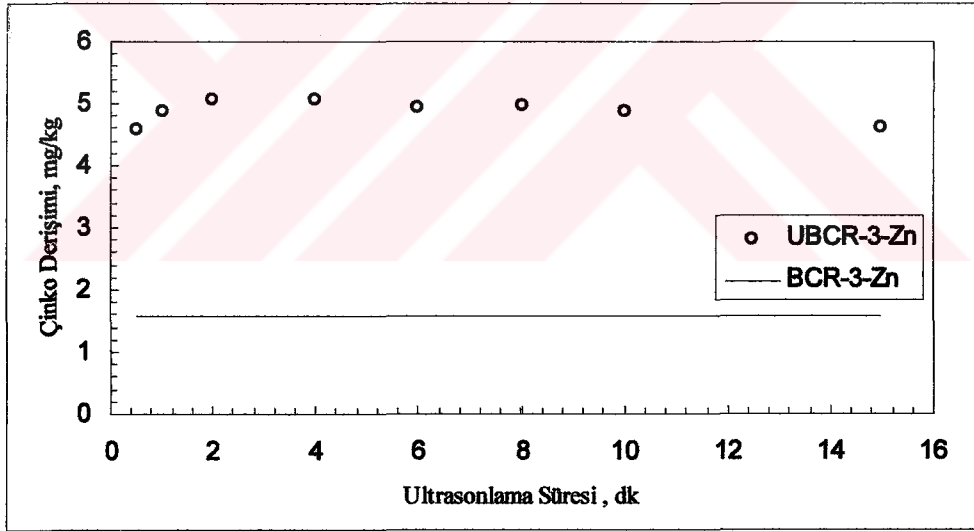
UBCR 1., 2. ve 3. basamaklardaki Zn düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.2.a.-3.1.2.b.'de sunulmuştur.



Şekil 3.1.2.a. Zn için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.2.b. Zn için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.2.c. Zn için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.2.a. incelendiğinde, Zn derişiminin ultrasonik enerjinin uygulanma süresi ile ilk 6 dakikada arttığı ve bu sürenin ötesinde ise derişimin sabit kaldığı gözlenmiştir. BCR ve UBCR yöntemleri ile kazanılan Zn derişim değerleri karşılaştırıldığında BCR ile elde edilen Zn derişimine (10.0 ± 0.4 mg/kg), UBCR yöntemi ile yaklaşık 4 dakikada ulaşıldığı görülmektedir. Bu sürenin ötesinde ise UBCR yöntemiyle kazanılan Zn derişiminin (14.3 ± 0.1 , $n=12$) BCR yönteminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.1.2.b. incelendiğinde, Zn düzeylerinin ultrasonik etki süresiyle değişmediği gözlenmiştir. UBCR kazanımı (7.16 ± 0.12 , $n=24$) BCR (2.27 ± 0.04) kazanımından daha yüksek bulunmuştur.

Şekil 3.1.2.c. incelendiğinde ultrasonik etki süresiyle Zn düzeylerinde bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. BCR kazanımı (1.59 ± 0.06) ile UBCR(4.93 ± 0.10) kazanımı karşılaştırıldığında 3. basamakta UBCR yönteminin daha yüksek kazanım sağladığı görülmektedir.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin UBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Zn düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.2. Zn derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

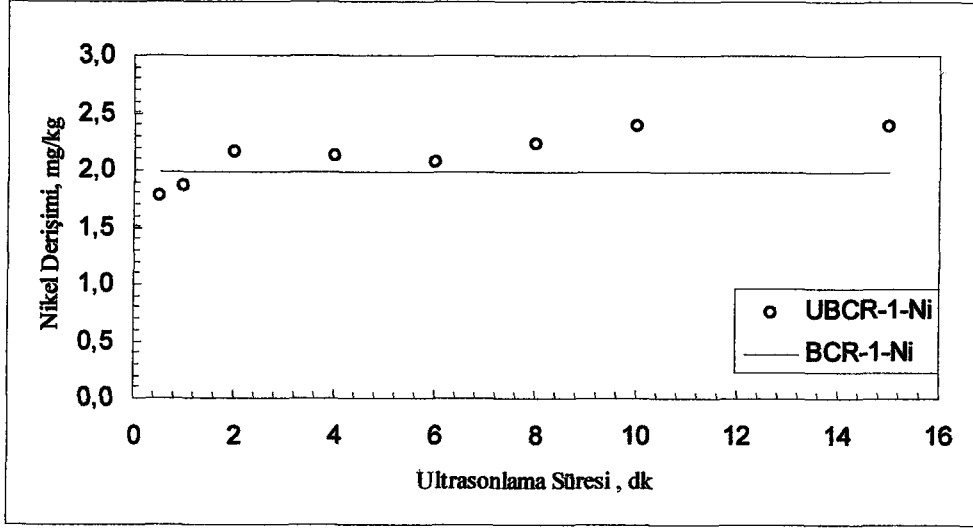
Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR
1. adım	13.75 ± 0.16	10.0 ± 0.4	5.92 ± 0.09	3.06 ± 0.22	2.30 ± 0.08	2.00 ± 0.30	10.0 ± 0.4	6.71 ± 0.26
2. adım	7.03 ± 0.12	2.27 ± 0.04	3.33 ± 0.05	8.44 ± 0.13	7.49 ± 0.12	7.49 ± 0.21	bsa	7.82 ± 0.32
3. adım	4.95 ± 0.10	1.59 ± 0.06	4.81 ± 0.08	4.15 ± 0.03	1.35 ± 0.02	2.15 ± 0.09	8.50 ± 0.11	5.83 ± 0.22
4. adım	2.34 ± 0.10	15.6 ± 1.0	6.50 ± 0.3	6.54 ± 0.12	18.5 ± 0.9	17.2 ± 1.05	36.9 ± 2.3	37.2 ± 2.18
Σ	28.1	29.5	20.6	22.2	27.3	28.8	55.4	57.6

Sediment örneklerinde zayıf bağlı Zn'nun UBCR yöntemiyle daha yüksek oranda özütlenildiği görülmektedir (1.adım). Kolay indirgenebilir faza bağlı Zn'un özütlenmesinde ise her bir örneğin farklı sonuçlar verdiği, dolayısı ile tekrarlanabilirliğin düşük olduğu görülmektedir(2. adım). Organik bağlı Zn'un özütlenmesinde yine UBCR, BCR yöntemine göre (SED-3 dışarıda tutulduğunda) yüksek sonuçlar vermiştir.

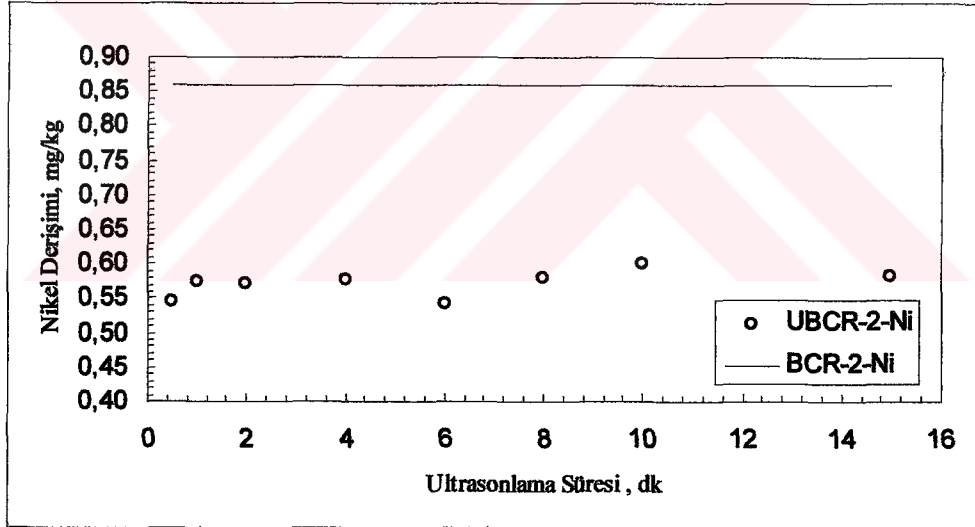
SED-1 örneğinde Zn derişimi, ilk üç basamakta UBCR yöntemi BCR yönteminden yüksek sonuçlar vermiştir. Toplam Zn miktarının büyük oranda (%83) UBCR ile ilk 3 basamakta özütlenileceği görülmektedir. Buna karşın BCR ile ilk üç basamakta yalnızca %50 sı özütlenilebilmiştir.

3.1.3. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Ni Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

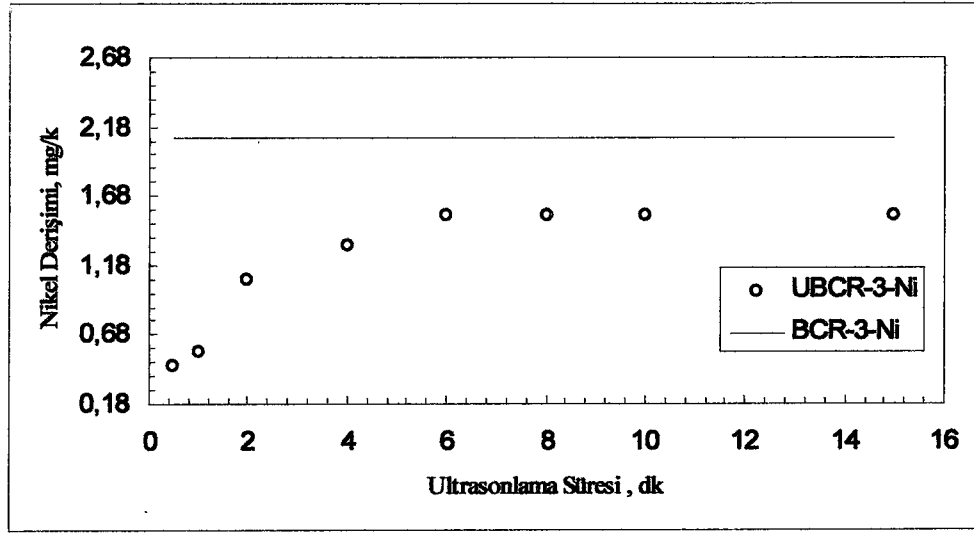
UBCR 1., 2. ve 3. basamaklardaki Ni düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.3.a.-3.1.3.c. de sunulmuştur.



Şekil 3.1.3.a. Ni için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.3.b. Ni için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.3.c. Ni için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.3.a. incelendiğinde Ni derişiminin ultrasonik etki süresiyle ilk 2 dakikada arttığı, daha sonrasında ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Birinci basamakta UBCR (2.23 ± 0.13 , $n=24$) ile kazanımın az da olsa BCR (1.99 ± 0.04)'den daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.1.3.b. incelendiğinde Ni derişiminin ultrasonik etki süresiyle değişmediği gözlenmiştir. Saçılmaların rastgele hatalardan kaynaklandığı söylenebilir. BCR ile Ni düzeyi (0.86 ± 0.16), UBCR (0.57 ± 0.01)'den daha yüksek bulunmuştur.

Şekil 3.1.3.c. incelendiğinde ilk 6 dakikalık ultrasonik etki süresine kadar düzenli bir artış olduğu ötesinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu adımda Ni için BCR kazanımı (2.1 ± 0.11), UBCR (1.66 ± 0.23 , $n=12$) kazanımından daha yüksek bulunmuştur.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin UBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Ni düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.1 de verilmiştir.

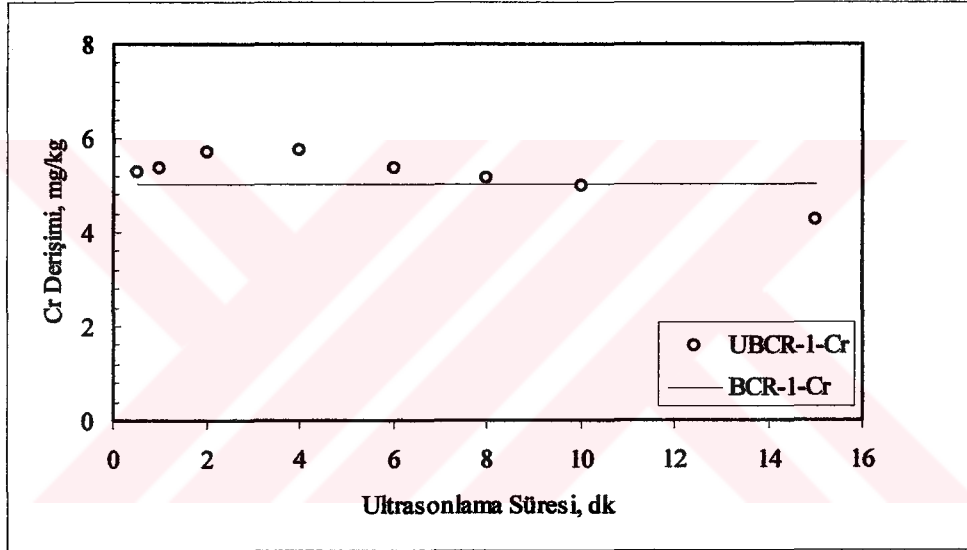
Çizelge 3.1.3. Ni derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR
1. adım	2.40 ± 0.06	1.99 ± 0.04	1.91 ± 0.31	1.50 ± 0.07	bsa	0.66 ± 0.04	6.04 ± 0.31	3.50 ± 0.09
2. adım	0.54 ± 0.02	0.86 ± 0.16	8.80 ± 0.35	1.10 ± 0.05	3.31 ± 0.04	0.66 ± 0.01	6.10 ± 0.22	1.24 ± 0.11
3. adım	4.14 ± 0.05	2.1 ± 0.11	9.35 ± 0.29	9.35 ± 0.5	bsa	bsa	17.7 ± 1.09	5.25 ± 0.51
4. adım	11.1 ± 0.4	14.70 ± 1.8	14.5 ± 0.81	22.62 ± 2.4	4.13 ± 0.51	5.46 ± 0.74	81.6 ± 5.7	109 ± 5
Σ	18.2	17.6	34.6	34.57	7.44	6.78	111	119

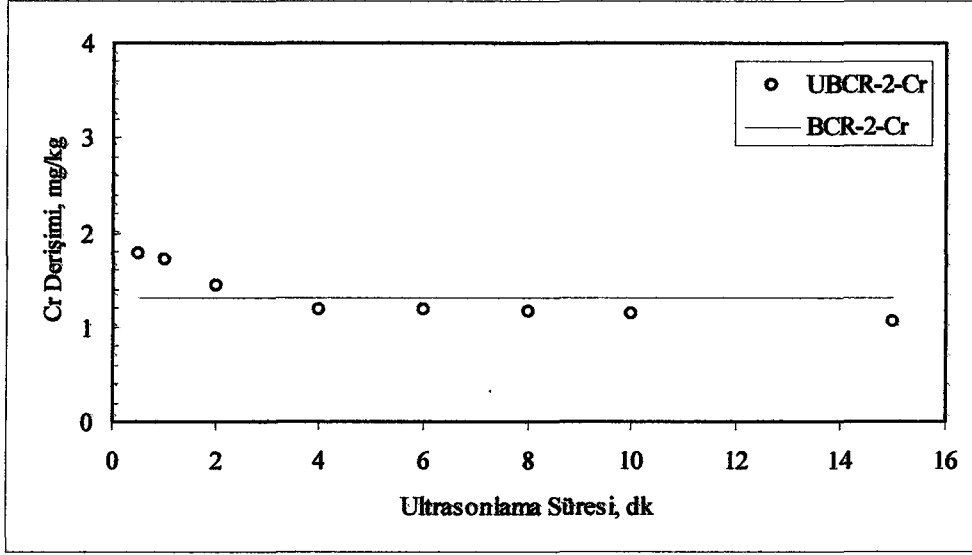
Sediment örneklerinde zayıf bağlı Ni, UBCR yöntemiyle daha yüksek sonuçlar vermiştir (SED-3 dışarıda tutulduğunda). Kolay indirgenabilir (2.adımda) fraksiyonda ise SED-1 örneği dışarıda tutulduğunda UBCR yöntemi daha yüksek sonuçlar vermiştir. Organik faza bağlı Ni derişimi ise SED-3 örneğinde belirleme sınırının altında kalmıştır. SED-1 ve SED-4 örneği için ise UBCR yöntemi daha yüksek sonuçlar vermiştir.

3.1.4. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Cr Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

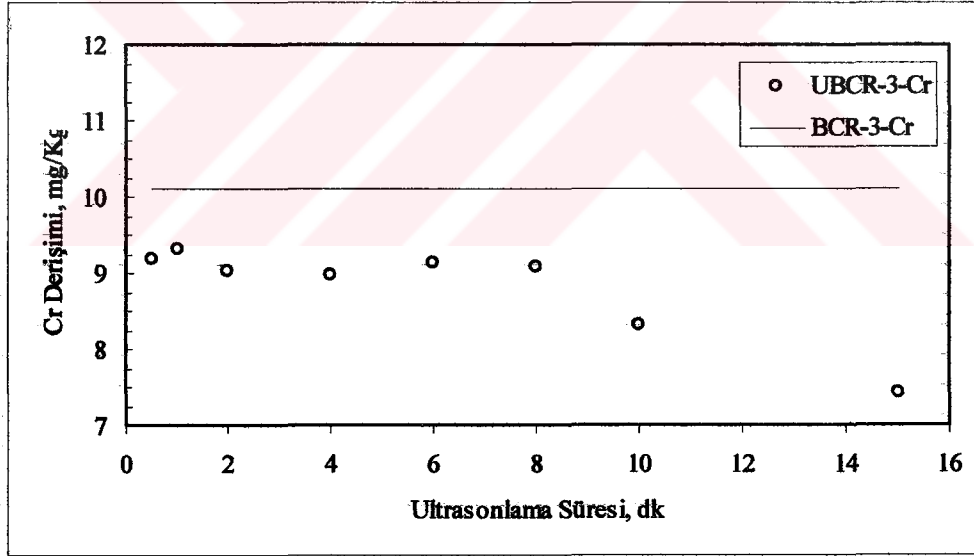
UBCR 1., 2. ve 3. basamaklardaki Cr düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.3.a.-3.1.3.c. de sunulmuştur.



Şekil 3.1.4.a. Cr için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.4.b. Cr için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.4.c. Cr için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.4.a. incelendiğinde BCR (5.04 ± 0.13) ile UBCR (5.22 ± 0.47 , $n=24$)'nin benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir. UBCR'deki ultrasonik süre ile değişimin rastgele hatalardan kaynaklandığı söylenebilir.

Şekil 3.1.4.b. incelendiğinde, ultrasonik süre ile Cr değişimi ilk 2 dakikalık süreçte bir azalmanın olduğu, ötesinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. UBCR (1.15 ± 0.06) yöntemi ile BCR (1.32 ± 0.03) yönteminden az da olsa düşük sonuçlar bulunmuştur.

Şekil 3.1.4.c. incelendiğinde ilk 8 dakika ultrasonik etki süresine kadar Cr derişiminde bir değişikliğin olmadığı , ancak ötesinde ilginç bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bu basamakta BCR kazanımının (10,1±0.4) UBCR kazanımından (9.11±0.13, n= 18) daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin UBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Cr düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.4.'de verilmiştir.

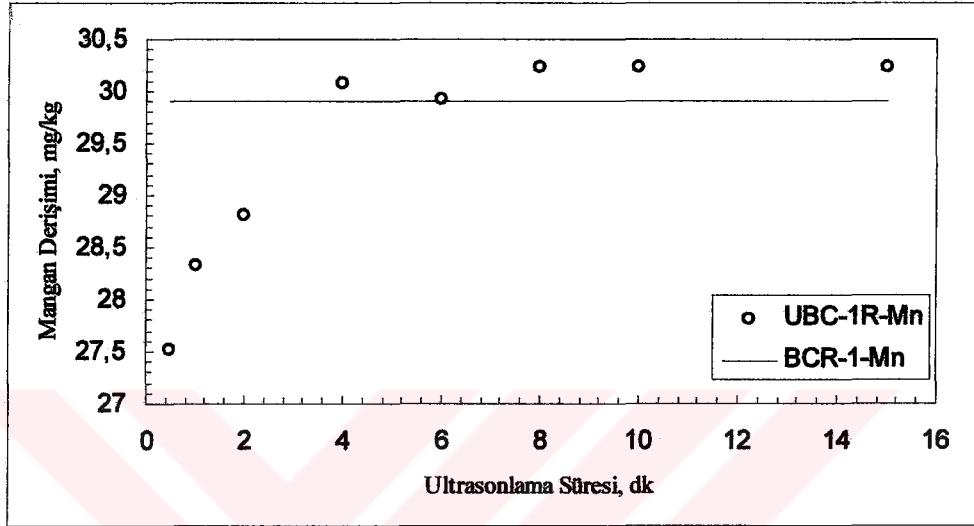
Çizelge 3.1.4. Cr derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR
1. adım	4.64±0.09	5.04±0.13	4.42±0.18	2.88±1.37	2.56±0.06	1.56±0.11	30.0±0.8	0.911±0.020
2. adım	4.28±0.11	1.32±0.03	6.07±0.33	1.53±0.08	3.96±0.10	3.74±0.17	bsa	0.169±0.043
3. adım	9.30±0.52	10.1±0.4	bsa	4.78±0.18	1.67±0.05	1.94±0.04	4.64±0.14	6.52±0.49
4. adım	9.32±0.43	9.98±0.01	11.7±0.7	13.0±1.8	4.95±0.12	4.38±0.74	58.0±1.2	86.3 ±1.4
Σ	27.52	26.4	21.8	22.2	13.1	11.6	92.6	93.9

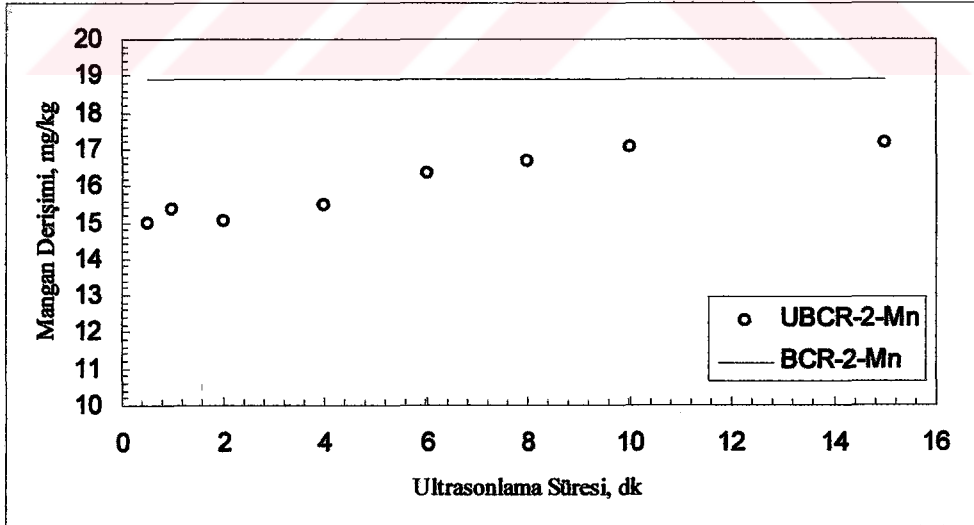
Sediment örneklerinde yüzeye zayıf bağlı Cr un UBCR ve BCR yöntemleri arasında uyum gözlenmemiştir. SED-4 örneği için her iki yöntem, basamaklarda birbirlerinden oldukça farklı sonuçlar vermiştir. Bu örnek için BCR'nin ilk adımında Cr derişiminin çok düşük çıkması oldukça düşündürücüdür. Bu olay ile 16 saat süre içerisinde Cr'un hidroksitleri şeklinde çöktüğü düşünülebilir. Yine SED-4 örneğinde kral suyu ile özütlenen miktarlar karşılaştırıldığında, BCR yönteminde UBCR'ye göre yüksek sonuç vermesi bu örneğin BCR'nin ilk üç adımında (zayıf bağlı, kolay indirgenebilir, organik bağlı) özütlenmesinin tamamlanmadığını göstermektedir. Diğer sediment örneklerinde ise 2., 3. ve 4. basamaklarda örneğin doğasına bağlı olarak bazı farklılıklar görülmekle birlikte yaklaşık aynı davranışlar gözlenmiştir. Her üç örnekte de kolay indirgenebilir fraksiyonda UBCR, organik bağlı fraksiyonda ise BCR yöntemi ile daha yüksek sonuçlar bulunmuştur.

3.1.5. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Mn Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

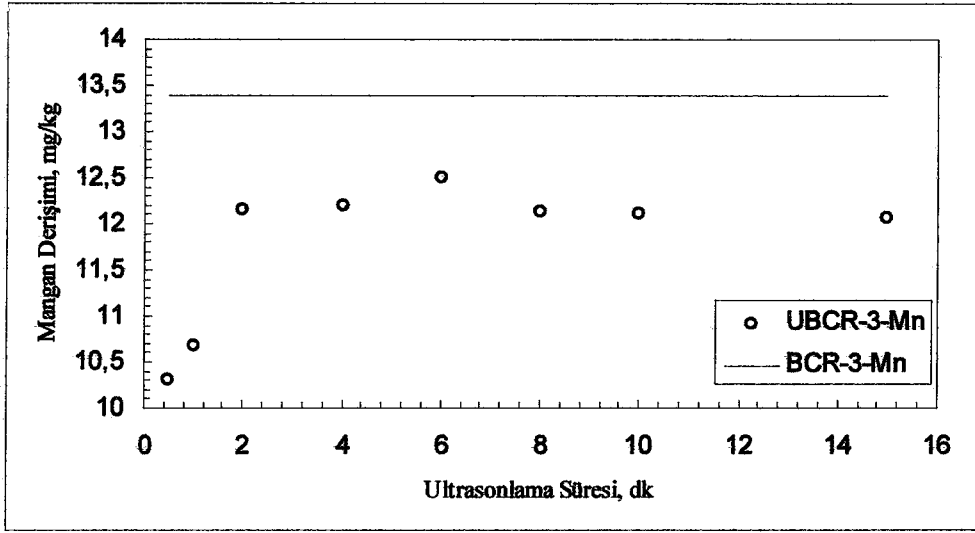
UBCR 1., 2. ve 3. basamaklardaki Mn düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.5.a-3.1.5.c. de sunulmuştur.



Şekil 3.1.5.a. Mn için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.5.b. Mn için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.5.c. Mn için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.5.a. incelendiğinde 1. basamakta Mn düzeylerinin UBCR ile 4. dakikaya kadar düzenli olarak arttığı, sonrasında ise sabit kaldığı gözlenmiştir. UBCR (30.1 ± 0.1 , $n=15$) düzeyi ve BCR (29.9 ± 0.9) düzeylerinin yaklaşık aynı olduğu söylenebilir.

Şekil 3.1.5.b. incelendiğinde ultrasonik etki süresiyle ilk 6 dakikada bir artış olduğu ötesinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Mn için UBCR kazanımı (16.80 ± 0.37), $n=12$), BCR (18.9 ± 1.1)'den daha küçük olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.1.5.c. incelendiğinde ilk 2 dakikalık ultrasonik etki süresine kadar Mn derişiminde düzenli bir artışın olduğu, ancak ötesinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu basamakta Mn için BCR kazanımının (13.4 ± 0.7) UBCR kazanımından (12.2 ± 0.2 , $n=18$) daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin UBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Mn düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.5 de verilmiştir.

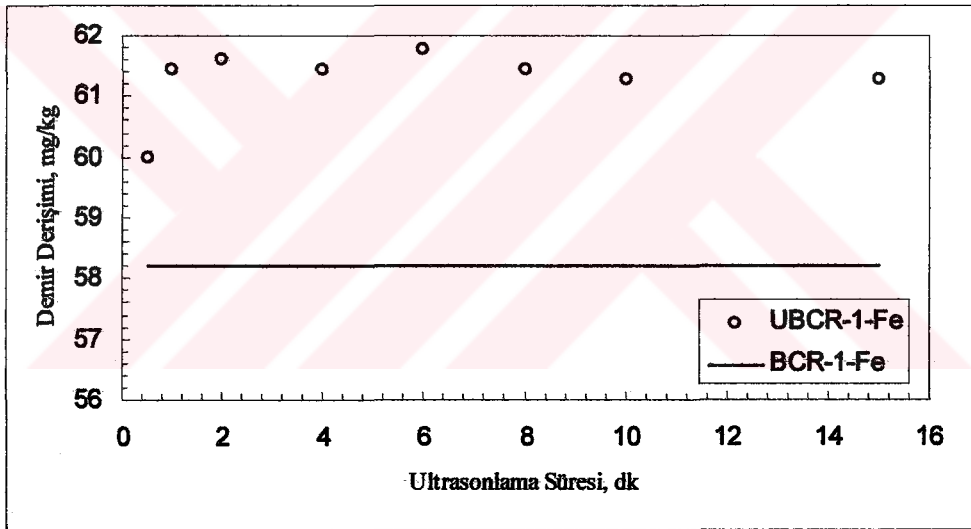
Çizelge 3.1.5. Mn derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR
1. adım	33.7±1.1	29.9±0.9	30.6±2.1	30.4±1.1	16.6±0.9	16.3±0.9	91.3±1.3	82.7±0.3
2. adım	15.9±0.9	18.9±1.1	23.9±1.5	19.2±0.4	24.6±1.3	14.8±0.8	55.0±2.6	45.1±2.4
3. adım	12.5±0.3	13.4±0.7	3.7±0.5	4.38±0.7	6.67±0.21	9.52±1.24	87.7±4.1	48.8±5.1
4. adım	10.7±0.1	10.1±0.3	10.1±0.4	13.3±0.9	5.34±0.43	8.84±0.09	88.3±0.9	157±10
Σ	72.7	72.3	68.2	67.4	53	49.5	322	323

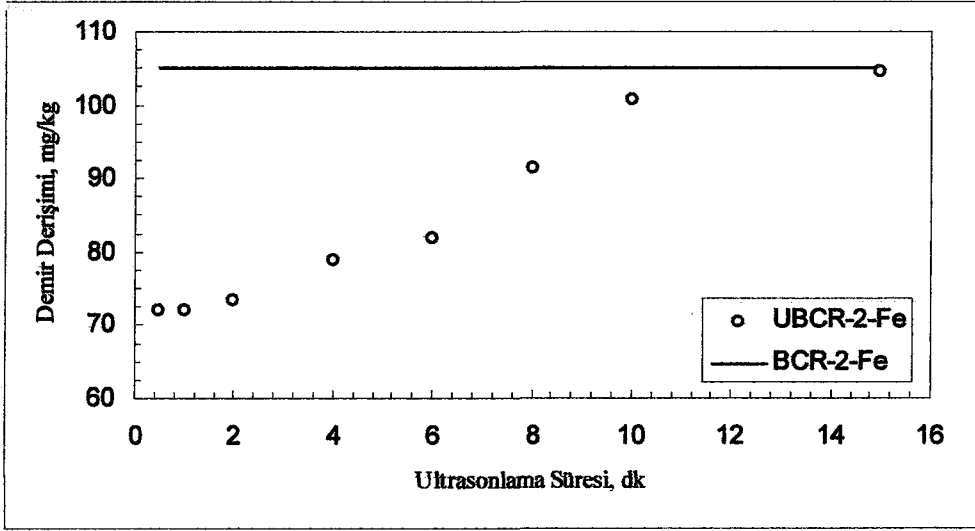
Sediment örneklerinde zayıf bağlı Mn düzeyleri UBCR yöntemiyle BCR yönteminden bir miktar fazla bulunmuştur. Kolay indirgenabilir fraksiyonda da UBCR yine daha yüksek sonuçlar vermiştir. 3. adımda ise (SED-4 örneği dışarıda tutulduğunda) BCR yönteminin daha yüksek sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Genel anlamda Mn düzeyleri UBCR ve BCR yöntemleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Dolayısıyla Mn için fazlar arasında yeniden dağılım oranının düşük olduğu düşünülebilir. Ultrasonik enerjinin kullanılmadığı kalıntı adımımda ise örneklerde farklı sonuçlar gözlenmektedir

3.1.6. Ultrasonik Destekli Ardışık Özütleme Yönteminin Fe Kazanımına Etkisi ve BCR Yöntemiyle Karşılaştırılması

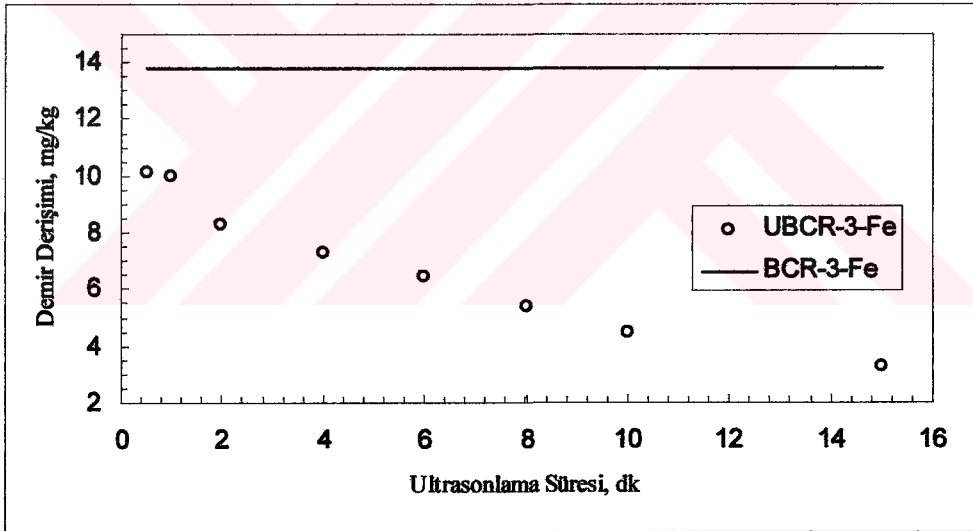
UBCR 1., 2. ve 3. basamaklardaki Fe düzeylerinin değişimi ve BCR değerleri Şekil 3.1.6.a.-3.1.6.c. de sunulmuştur.



Şekil 3.1.6.a. Fe için UBCR'nin birinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.6.b. Fe için UBCR'nin ikinci basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri



Şekil 3.1.6.c. Fe için UBCR'nin üçüncü basamaktaki ultrasonik etki süresi ile değişimi ve BCR değeri

Şekil 3.1.6.a. incelendiğinde UBCR ile 1 dakikada maksimum demir kazanımına ulaşılmıştır. UBCR (61.4 ± 0.2 , $n=21$) düzeyi ve BCR (58.2 ± 3.2) düzeyleri benzer sonuçlar vermiştir.

Şekil 3.1.6.b. incelendiğinde ultrasonik süre ile Fe derişiminin ilk 10 dakikaya kadar arttığı ve ötesinde sabit kaldığı gözlenmiştir. UBCR ve BCR (105 ± 12) kazanımları arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir.

Şekil 3.1.6.c. incelendiğinde Fe derişiminin ultrasonik etki süresiyle düzenli bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, geri adsorpsiyon olayının ultrasonik etki

süresiyle arttığını göstermektedir Bu basamakta Fe için BCR kazanımının (13.8±0.7) maximum UBCR kazanımının sağlandığı (10.0±0.1, n=6) sürelerden (0.5 ve 1.dakikalar) bile daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çalışmada incelenen dört sediment örneğinin UBCR ve BCR ile her bir fraksiyonda ki Fe düzeylerinin değişimi Çizelge 3.1.6 de verilmiştir.

Çizelge 3.1.6. Fe derişimlerinin 4 sediment örneğinde, UBCR ve BCR yöntemlerine göre her bir fraksiyonda dağılımı

Adımlar	SED-1		SED-2		SED-3		SED-4	
	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR	UBCR	BCR
1. adım	61.8±0.6	58.2±3.2	43.5±1.8	58.2±1.0	40.10±2.4	41.4±2.0	bsa	21.1±3.1
2. adım	77.2±6.6	105±12	141±9	185±6	102±9	113±7	37.8±2.3	97.3±2.8
3. adım	6.50±0.32	13.8±0.7	15.0±0.9	9.47±0.18	22.0±1.4	10.1±0.9	bsa	27.6±0.7
4. adım	2164±88	2670±97	2623±90	1781±46	586±19	634±27	17846±608	15920±706
Σ	2309	2847	2822	2034	750	799	17883	16066

Sediment örneklerinde zayıf bağlı Fe in SED-1 örneği hariç BCR yöntemiyle daha yüksek özütlendiği görülmektedir (Fakat bu fark SED-1 ve SED-3 örnekleri için anlamlı değildir). Kolay indirgenabilir fraksiyonda ise yine BCR nin yüksek değerler verdiği görülmektedir. Organik bağlı fraksiyondaki demir düzeyleri ise tekrarlanabilirliği çok düşük sonuçlar vermiştir. Bu olay demirin ortamda kontrol edilemeyen geri adsorpsiyonu nedeniyle olduğu söylenebilir. Yine kalıntı basamağında da yöntemler arası tekrarlanabilirliğin düşük olduğu gözlenmektedir.

3.2. Sediment Örneklerinde Metal Değişimi

Çalışmada araştırılan dört sediment örneği (SED-1, SED-2, SED-3, SED-4), materyal ve metot kısmında anlatılan dört farklı yöntemle analize hazırlanmıştır. Bu örneklerdeki element derişimleri Çizelge 3.2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.1. Dört sediment örneğinde incelenen metallerin dört yöntemle göre kazanımı, mg/kg ($\bar{x} \pm$ standart sapma, n=3)

Metal	Pb				Zn				Ni			
	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO
Örnek												
SED1	4.26±0.13	4.01±0.22	4.25±0.45	4.48±0.53	29.5±1.1	28.1±0.2	27.0±0.8	24.3±2.4	17.6±1.8	18.2±0.4	20.8±3.7	22.1±1.7
SED2	2.90±0.24	bsa*	2.28±0.11	2.99±0.25	22.2±0.3	20.6±0.3	23.2±0.8	20.4±1.9	34.6±2.5	34.6±1.0	32.6±0.5	34.8±1.0
SED3	1.53±0.06	bsa	1.28±0.08	1.12±0.06	28.8±1.1	27.3±0.9	29.4±1.4	27.6±0.3	6.78±0.74	7.44±0.51	6.39±0.74	7.28±1.9
SED4	12.5±2.4	bsa	16.3±0.9	14.9±1.32	57.5±2.2	55.4±2.3	62.0±4.7	55.6±4.2	119±5	111±6	118±4	127±2

Metal	Cr				Mn				Fe			
	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO
Örnek												
SED1	27.5±0.4	26.4±0.7	36.8±2.3	36.21±5.3	72.3±1.6	72.7±1.6	69.2±4.4	71.7±0.6	2847±98	2309±88	2706±340	2896±375
SED2	22.2±2.3	21.8±0.8	26.2±2.1	21.7±9.5	67.4±1.6	68.2±2.7	62.5±3.6	66.5±2.6	2034±46	2822±90	3002±195	3332±66
SED3	11.6±0.8	13.1±0.2	12.5±1.2	11.2±3.2	49.5±1.7	52.9±1.7	48.5±2.7	51.5±0.26	799±28	749±21	969±227	1183±16
SED4	93.9±1.5	92.6±1.4	100±5	96.5±4.0	322±11	322±5	320±49	321±16	16066±706	17883±608	15987±2373	17980±1483

bsa*: Aygıt belirleme sınırının altında

Çizelge 3.2.1. incelendiğinde, dört farklı sediment örneğinin dört farklı yöntemle belirlenen Pb, Zn, Ni, Cr ve Mn düzeyleri arasında uyumlu sonuçlar bulunmuştur.

Pb derişimleri dört yöntem için karşılaştırıldığında MD ve ISO yöntemleriyle diğer yöntemlere göre yüksek kazanımlar elde edilmiştir. Çizelge 3.1'de de UBCR ve BCR yöntemleri için kral suyu basamağında yüksek verimler elde edildiği görülmüştü. MD ve ISO yöntemleri de kral suyu ile yapılmaktadır. Dolayısı ile bu sedimentlerdeki Pb'un derişik asit karışımlarıyla özütlenme veriminin yüksek olduğunu ve sedimente kuvvetli bağlarla bağlandığı düşünülebilir.

Dört farklı yöntemle belirlenen Zn düzeyleri arasında uyumlu sonuçlar bulunmuştur. SED-1 örneği dışında diğer tüm örneklerde MD yöntemi en yüksek sonuçları vermiştir.

Ni düzeyleri ise SED-1, SED-2 ve SED-4 örneklerinde ISO yöntemiyle, ve SED-3 örneğinde ise UBCR yöntemiyle yüksek sonuçlar vermiştir. SED-3 örneği için elde edilen veriler incelendiğinde UBCR ve ISO değerleri arasında anlamlı bir farkın olmadığı anlaşılmaktadır.

Cr düzeyleri ise dört örnekte de MD yöntemiyle yüksek sonuçlar vermiştir.

Mn düzeyleri incelendiğinde değerler arasında anlamlı bir fark olmadığı ve sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. SED-3 örneği ISO sonucu ihmal edilirse tüm örneklerde BCR ve UBCR yöntemlerinin MD ve ISO yöntemlerine göre çok azda olsa yüksek verimler verdiği görülmektedir.

Fe sonuçları incelendiğinde ise yöntemler arasında bir bağdaşımın olmadığı görülmektedir.

Genel olarak sediment örneklerindeki metal düzeyleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler SED-4'te gözlenmiştir.

3.3. Standart Referans Örnek Üzerinde Yöntemlerin Karşılaştırılması

Bu çalışmada önerilen UBCR yönteminin doğruluğunu kontrol etmek için sertifikalı standart referans örnek (Montana Soil 2711) ile test edilmiştir. Ayrıca standart örnek, UBCR yöntemi dışında sediment örneklerinin analizinde geleneksel olarak kullanılan BCR, mikrodalga bozundurma ve kral suyu yöntemleriyle de analize hazırlanarak her bir yöntemin doğruluğu ve kazanımları [(uygulanan yöntemin sonucu / standart örneğin sertifika değeri)x100] araştırılmıştır. Sözü edilen dört yöntemle standart örneğin analiz sonuçları Çizelge 3.3.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.3.1. Standart referans örneğinin (SRM 2711, Montana Soil) dört yöntemle tayin edilen metallerin (mg/kg) % kazanımları, mg/kg ($\bar{x} \pm$ standart sapma, n=3)

Metal	Pb				Zn				Ni			
Sertifika Değeri	1162				350.4				20.6			
Adım	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO
1	164±9	127±8			40.1±1.5	33. ±2			6.79±0.17	5.44±0.13		
2	711±38	747±45			83.3±4.1	73.0±3.7			7.74±0.19	8.87±0.22		
3	68.1±3.8	82.5±4.6			49.5±1.9	79.9±3.2			bsa*	0.791±0.019		
4	18.3±0.5	29.0±1.6			168±7	127±6			5.33±0.10	5.31±0.11		
Σ	961±39	985±46	1220±62	728±37	340±9	313±8	321±13	251±16	19.9±0.3	20.4±0.3	19.4±0.4	20.9±0.3
% Kazanım	83	85	105	63	97	90	92	72	97	99	94	102

Metal	Cr				Mn				Fe			
Sertifika Değeri	47				638				28900			
Adım	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO	BCR	UBCR	MD	ISO
1	bsa	3.98±0.11			220±7	132±4			2.47±0.12	bsa		
2	bsa	3.98±0.09			222±6	306±9			1264±63	1425±68		
3	19.4±0.5	19.4±0.6			14.6±0.4	38.4±1.1			38.2±1.9	29.0±1.4		
4	26.6±0.7	19.4±0.5			73.5±2.2	124±3			22494±988	22650±877		
Σ	46.0±0.9	46.8±0.8	43.2±1.3	45.2±1.4	529±9	601±10	612±20	469±14	23799±990	24104±880	23302±1083	22088±728
% Kazanım	98	100	91	96	83	94	96	74	83	83	81	76

*bsa: belirleme sınırının altında

Çizelge 3.3.1.'de, Pb düzeyleri incelendiğinde mikrodalga yöntemi (%105) dışındaki yöntemler için düşük sonuçlar bulunmuştur (% 63–85). Bu, örnekteki Pb'un uçuculuğundan kaynaklanan bir sonuç olarak açıklanabilir. Mikrodalga yönteminde örnek kapalı bir sistemde hazırlandığından Pb kayıplarının olmaması ya da minimum düzeye indirildiğini göstermektedir. Bununla birlikte diğer uygulanan yöntemlerde örnekler, açık sistemde hazırlandığından Pb kayıplarının da fazla olabileceğini bu da kazanımların düşük olabileceğini göstermektedir.

Zn kazanımları, dört yöntem için % 72–97 aralığında değişim göstermiştir. BCR yöntemiyle en iyi verim (%97) ve doğruluk sağlanırken en düşük kazanım (%72) kral suyu yöntemiyle elde edilmiştir.

Ni kazanımları % 94–102 aralığında değişmektedir. Ni sonuçları için, uygulanan dört yöntem birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiği gibi oldukça iyi kazanımlar da göstermiştir.

Cr elementi için kazanımlar % 91–100 aralığında değişmektedir. Cr için uygulanan dört yöntemin sonuçları birbiri ile uyumlu bulunmuştur. En yüksek verim (% 100) UBCR yöntemiyle elde edilirken, en düşük verim (% 91) MD yöntemiyle elde edilmiştir.

Mn kazanımları % 74–96 aralığında değişim göstermiştir. Mn için en yüksek verime MD (% 96) ve UBCR (%94) yöntemleriyle ulaşılırken, en düşük verime ISO yöntemiyle ulaşılmıştır

Fe elementi için kazanımlar % 76–83 aralığında değişmektedir. Uygulanan dört yöntemin sonuçları birbiriyle uyum göstermekle birlikte düşük kazanımlar elde edilmiştir.



4. SONUÇ

Dört farklı sediment örneği ve bir standart örnek, önerilen UBCR yönteminin dışında, BCR, mikrodalga ve kral suyu olmak üzere dört farklı yöntemle altı element (Pb, Zn, Ni, Cr, Mn ve Fe) için kimyasal analize hazırlanmış, AAS ve ICP-AES ile analiz edilmiştir.

UBCR ile analize hazırlama işleminde ultrasonik süre etkisi Kesim 3.1.1-3.1.6'da tartışılmıştır. Ardışık basamaklardan üçüncü basamaktaki Fe dışarıda tutulduğunda diğer elementler için olarak genel olarak altı dakikalık bir ultrasonik sürenin yeterli olabileceği bulunmuştur.

Kesim 3.2'de dört göl sedimenti örneği, dört farklı yöntemle (UBCR, BCR, MD ve ISO) analize hazırlanmış ve sonuçları Çizelge 3.2.1.'de sunulmuştur.

Pb düzeyleri UBCR yöntemiyle belirlenememiştir. Genel olarak tüm yöntemler için;

Pb derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-1 > SED-2 > SED-3$,

Zn derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-3 > SED-1 > SED-2$,

Ni derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-2 > SED-1 > SED-3$,

Cr derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-1 > SED-2 > SED-3$,

Mn derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-1 > SED-2 > SED-3$ ve

Fe derişimleri karşılaştırıldığında $SED-4 > SED-1 > SED-2 > SED-3$ şeklinde olduğu görülmektedir.

En fazla metal kirlenmesi SED-4 örneğinde gözlenmiştir. SED-4 örneği Hafik gölünden alınan örnektir. Bu, balık lokantalarının ve dinlenme tesislerinin atıklarının göle atıldığının göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Kesim 3.3.'te sediment örneklerinin analize hazırlanmasında uygulanan yöntemlerin doğruluğunu test etmek için standart referans materyal (Montana Soil 2711) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda standart örnek dört farklı yöntemle analize hazırlanmış ve sertifika değerlerine karşı hesaplanan kazanım sonuçları çizelge 3.3.1.'de sunulmuştur.

Yöntemlere göre element kazanımları sıralandığında;

Pb için $MD > UBCR > BCR > ISO$,

Zn için $BCR > MD > UBCR > ISO$,

Ni için $ISO > UBCR > BCR > MD$,

Cr için $UBCR > BCR > ISO > MD$,

Mn için MD > UBCR > BCR > ISO ve

Fe için UBCR = BCR > MD > ISO olduğu görülmektedir.

UBCR ile metal kazanımları % 83–100 aralığında değiştiği gözlenmektedir. Diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir düzeyde verimler sağlandığı söylenebilir.

Tüm bu sonuçlar göz önünde tutularak ultrasonik enerjinin özütleme yöntemlerinde uzun süreli mekanik çalkalama işlemine alternatif olarak uygulanabilirliği önerilebilir. Ultrasonik etkinin özütleme yöntemlerinde kullanılması, örnek hazırlama işlemlerinde özellikle hız açısından önemli bir katkı sağladığı söylenebilir. BCR yönteminde uzun süren özütleme adımlarıyla elde edilen metal kazanımları ultrasonlama ile çok daha kısa sürede elde edilebilirliği gözlenmiştir. BCR yöntemindeki uzun süreli mekanik çalkalama adımları yerine bazı elementlerde yaklaşık 6 dakikalık ultrasonlamanın karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yöntemin ekonomik ve basit olması gibi ek avantajları da vardır. Ayrıca ultrasonik ekstraksiyon işlemlerinde MD yönteminde olduğu gibi yüksek basınç ve sıcaklık olmadığından daha güvenilir bir metot olduğu söylenebilir.

Yapılan çalışmada BCR yönteminin 1., 2. ve 3. adımlarına ultrasonik etki uygulanmış, adımlar arası bazı uyumsuzluklar gözlenmesine rağmen toplam metal kazanımları açısından kazanımlarının geleneksel BCR yöntemi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Açık kapta toplam çözme işlemlerinde kaynama, sıçrama ve yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak analit kaybı olabilmektedir. Ultrasonik prob kullanıldığında da çözeltide oluşan kabarcıklar nedeniyle taşma (ya da sıçrama) olabilmektedir. Bu nedenle prob çalışmalarında, çözeltilerin taşmayacağı şekilde uygun kaplar kullanılmalıdır.

Derişik asit ve derişik çözeltilerle çalışıldığında ultrasonik probun korozyonu söz konusu olabilmektedir. Özellikle prob alışımda bulunan metallerin örneği kirletmesi riski olduğu durumlarda, ya korozyon yaratmayacak seyreltik çözeltiler kullanılmalı, ya da ultrasonik prob yerine banyo sistemleri tercih edilmelidir. Banyo sistemleri prob sistemlerine göre daha ucuzdur. Fakat ses dalgalarının örneğin bulunduğu kaptan geçmesi gibi bir zorunluluğu da beraberinde getirir.

Kral suyu çok etkin bir çözücü olmasına rağmen silikat yapılarını bozunduramamaktadır. Dolayısıyla ekstraksiyon sonunda ortamda çözünmeyen katı kalmaktadır. Sertifikalı standart referans maddesinin bu dört yöntemle ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında, kazanımların sertifika değerlerinden düşük olmasının nedeni buna bağlanabilir.

Bu çalışmada öne sürülen UBCR yönteminde yöntemin kolaylığı, basitliği, kısa süreli olması ve tehlikeli olmaması açısından olumlu olduğu görülmektedir. Yöntemin genel geçerli olabilmesi açısından bir şeyler söylemek için henüz çok erkendir. Yöntemde çok fazla incelenmesi gereken parametre vardır. Yöntemin bazı basamaklar arasında benzer sonuçların gözlenmediği göz önünde tutulursa yöntemin ek çalışmalarla desteklenmesi gerekmektedir. Böyle sonuçların ayrıntılarla açıklanması için ek çalışmalarla desteklendiğinde, yöntemin örnek hazırlama işlemlerinde önemli katkılar yapacağı açıktır.



5. KAYNAKLAR

- A. Sahuquillo, A. Rigol, G. Rauret, *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003), 152–159.
- B. Markert, *Environmental Sampling for Trace Analysis*, VCH, Weinheim, 1994.
- B. Perez-Cid, I. Lavilla and C. Bendicho, *Analytica Chimica Acta*, 378(1999), 201-210.
- Dimitar Hristozov, Claudia E. Domini, Veselin Kmetov , Violeta Stefanova , Gemma Rauret, *Talanta*, 46 (1998), Pages 449–455.
- I. Lavilla, B. Perez-Cid and C. Bendicho , *Analytica Chimica Acta*, 381 (1999), 297-305.
- J. M. Torres, M. Llauro and G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 355(1997), 283–291
- J.R. Miller, K.A. Hudson-Edwards , P.J. Lechler , D. Preston , M.G. Macklin, *Science of the Total Environment* 320 (2004) 189–209.
- Li-Jyur Tsai, Kuang-Chung Yu, Ju-Sheng Huang, and Shien-Tsong Ho, *Journal of environmental science and health,Part A,Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A37 (2002), 1421–1439.
- Michel Hoenig, *Talanta* 54 (2001), 1021–1038.
- Michel Meybeck, Arthur J. Horowitz, Cecile Grosbois, *Science of the Total Environment* , (2004), article in press.
- A. Marin, A. Lopez-Gonzalez, C. Barbas, *Analytica Chimica Acta* 442 (2001) 305–318.
- A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure, *Analytica Chimica Acta* 382 (1999) 317-327.

- A.G. Howard, P. J. Statham, *Inorganic Trace Analysis: Philosophy and practice*, John Wiley & sons, 1995.
- Alakendra N. Roychoudhury, *Marine Pollution Bulletin*, 2005, article in press
- Andre Collasiol, Dirce Pozebon, Sandra M. Maia, *Analytica Chimica Acta* 518 (2004), 157–164.
- B. Perez-Cid, I. Lavilla, C. Bendicho, *Analytica Chimica Acta* 360 (1998) 35–41.
- B. Welz-Atomic, *Absorption Spectrometry*, VCH Weinheim, 1999.
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, *Fundamentals of analytical chemistry*, Saunders College Publishing, 1996.
- E. Fernandez, R. Jimenez, A.M. Lallena, J. Aguilar, *Environmental Pollution*, 131 (2004) 355-364.
- J. Sastre, A.Sahuquillo, M. Vidal and G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 462 (2002), 59-72.
- J.L. Gomez-Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, *Analytica Chimica Acta*, 399 (1999) 295–307.
- J.L. Luche, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997), 211-21.
- Jeffrey R. Bacon, Irene J. Hewitt, Patricia Cooper, *Science of the Total Environment* (2004), article in press.
- Jozsef Hlavay and Klara Polyak, *Microchemical Journal*, 58 (1998), 281-290.
- Katherine F. Mossop, Christine M. Davidson, *Analytica Chimica Acta* 478 (2003) 111–118.

- Kevin Ashley, *Trends in analytical chemistry*, 17 (1998), 366–372.
- M. Soumare, F. M. G. Tack, and M. G. Verloo, *Communications in soil science and plant analysis*, 34 (2003), No: 7&8, pp. 1023–1038.
- M. Thompson, J.N. Walsh, *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Blackie, Glasgow, 1983.
- Ph. Quevauviller, G. Rauret, B. Griepink, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51(1993), 231.
- R. Al-Merey, M.S. Al-Masri, R. Bozou, *Analytica Chimica Acta* 452 (2002), 143–148.
- R. P. Narwall and B. R. Singh, *Commun. soil sci. plant anal.*, 32 (2001), 331–349.
- S. J. Haswell, *Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- Sandra C. C. Arrudaa, Adriana P. M. Rodrigueza and Marco A. Z. Arruda, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003), 470–474.
- Şerife Tokaloğlu, Şenol Kartal, Latif Elçi, *Analytica Chimica Acta* 413 (2000) 33–40.
Deyana Georgieva, Antonio Canals, *Analytica Chimica Acta* 516 (2004), 187–196.

6. ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Sivas'ta doğdu. İlk ve orta öğretimini Sivas'ta tamamladı. 2002 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager olarak mezun oldu.

2003 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Bölümünde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Aynı yıl Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına başladı.

Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Bölümünde Araştırma görevlisi olarak göreve devam etmektedir.

