

T.C.

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI DOĞAL SEDİMENT VE FİLİZLERİN
ANALİZE HAZIRLANMASINDA ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME
TEKNİKLERİNİN OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ADİL ELİK

OCAK - 1990
S İ V A S

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan . Yrd. Doç. Dr. Mehmet Akca . . . M. Akca

Üye . . Prof. Dr. Süleyman Durmuş . S. Durmuş

Üye . Yrd. Doç. Dr. Mehmet Balkı . . . M. Balkı

Üye

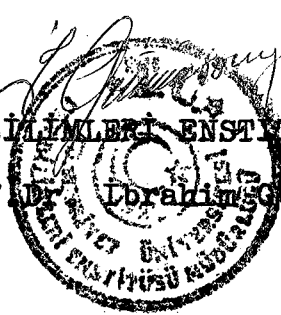
Üye

O N A Y

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğumu onaylarım. 26.1.83/1990

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. İbrahim GÜMÜŞSUYU



ÖZET

Bu çalışmada bir örnek çözünürleştirme yöntemi olarak ultrasonik uyarılı özütleme tekniğinin uygulanırılığı ve optimizasyonu araştırılmıştır. Irmak ve göl sedimentleriyle çeşitli filizlerden ana bileşen (majör), ikincil bileşen (minör) ve eser elementler ultrasonik uyarı etkisi altında özütlenmiştir.

20 dakika ultrasonik etkileşim süresiyle, bu alanlardaki geleneksel yöntemlerde 5 saatte elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir verimlere ulaşılmıştır. Yöntemin tekrarlanabilirliği (ırmak sedimentinden Sr özütlenmesi durumu dışında) bağlı standart sapma cinsinden analit ve örneğe bağlı olarak % 8.73 - 11.94 arasında değişmektedir. Bu, benzer çalışmalar için kabul edilebilir bir kesinlik düzeyidir.

Yöntemin doğruluğu, aşılınmış örnekler, yapay örnekler ve sertifikalı iki standart madde ile denenmiştir. Analit ve örnek matrisine bağlı olarak aşılınmış örneklerde % 91 - 106, yapay örneklerde % 93 - 103 geri kazanım oranlarına ulaşılmıştır. Sertifikalı standartlarla yapılan çalışmalarda yalnızca sedimentten Cu özütlenmesi + % 4.0 hata gösterirken, diğer uygulamalar negatif hata sergilemiştir: Sedimentten Fe - % 9.6, Pb - % 10.5; filizden Fe - 6.8, Cu - % 10.0 ve Pb - % 11.5 hatalı özütlenebilmiştir.

Ultrasonik özütleme süresinin 40 dakikaya uzatılmasıyla geri kazanım ve tekrarlanabilirlikte önemli iyileşmeler sağlanabileceği somucuna varılmıştır.

SUMMARY

The applicability and optimization of a ultrasonic extraction technique have been investigated as a sample solution method. Some major, minor and trace elements were extracted under ultrasonic interaction from the samples of river and pool sediments and several mineral materials.

The results obtained comparable with those of conventional methods which completed about 5 hours by a 20 minutes period of ultrasonication. The precision of the method (except the situation Sr extraction of from the river sediment) varried 8.73 - 11.94 % in term relative standard deviation which depend upon analyte and sample and it is an acceptable value in a such application.

The accuracy of the method has been experienced on spiced, model samples and on two certified standards. The recovery ratios obtained 91 - 106 % for spiced samples and 93 - 103 % for model samples respectively which also depend upon analyte and sample. While only positive error (+ 4.0 %) observed for Cu from the certified river sediment, in other applications exhibited negative errors: - 8.6 % for Fe, - 10.5 % for Pb in the certified sediment sample; - 6.8 % for Fe, - 10.0 for Cu and - 11.5 % for Pb in the certified mineral materials.

It is concluded that the recoveries and precisions can be significantly improved by prolonged the ultrasonication time to 40 minutes.

T E Ő E K K Ü R

Bu alışma süresince, yetişmemde, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Mehmet AKÇAY'a,

Ayrıca laboratuvar olanaklarından yararlandığım Divriği Maden Müessese Müdürlüğü laboratuvarı personeline, Bilgi ve becerilerinden yararlandığım bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV-V
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	VI
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Örnek Alma	1
1.2. Analize Hazırlama	3
1.3. Örneğin Ölçümü	4
1.4. Girişimcilerin Giderilmesi	4
1.5. Analitin Ölçülmesi	5
1.6. Örneğin Çözülmesi	5
1.6.1. Geleneksel Çözme	11
1.6.2. Asit Eritiş Bombası	13
1.6.3. Mikrodalga Etkisiyle Çözme	14
1.7. Amaç	18
2. MATERYAL ve YÖNTEM	20
2.1. İncelenen Materyal	20
2.1.1. Sediment Örnekleri	20
2.1.2. Sediment Örneklerinin Özüte Hazırlanması	21
2.1.3. Filiz Örnekleri	22
2.1.4. Filizlerin Özüte Hazırlanması	22
2.2. Çözme İşlemleri	23
.. / ...	

2.2.1. Ultrasonik Uyarılı Hız Denemeleri	23
2.2.2. Ultrasonik Özütlemeler	24
2.2.3. Geleneksel Çözme İşlemleri	25
2.2.4. Özütlerin Ayrılması	25
2.3. Element Belirleme	26
2.3.1. FAAS Yöntemi	26
2.3.1.1. Cu Belirleme	26
2.3.1.2. Sr Belirleme	27
2.3.1.3. Fe Belirleme	27
2.3.1.4. Pb Belirleme	27
2.3.2. Titrimetrik Analiz	27
3. BULGULAR	30
3.1. Ultrasonik Uyarılı Hız Denemeleri Bulguları	30
3.2. Nicel Analiz Bulguları	35
3.3. Sediment ve Filiz Örnekleri İçin Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması	39
3.4. Özel Standart Örneklerde Geri Kazanım	42
3.5. Referans Standart Örneklerde Geri Kazanım	44
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	45
5. KAYNAKLAR	50

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1. Katı örneğin çözünürleştirilmesi yöntemleri	6
Çizelge 2. FAAS analizleri çalışma parametreleri. .	26
Çizelge 3. Irmak ve göl sedimenti, kalkopirit, N-180 ve galanit örneklerinin farklı çözücü ve yöntemlerdeki geri kazanım verileri . .	40
Çizelge 4. Aşılı sediment, aşılı filiz ve model sediment standart örneklerinde geri kazanım verileri	41
Çizelge 5. NIES - 2 ve HRM - 2 referans standart örneklerinde ultrasonik uyarı geri kazanım verileri	43
Çizelge 6. NIES - 2 ve HRM - 2 referans standart örneklerinde geleneksel özütleme geri kazanım verileri	43

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.	Irmak sedimentinde ultrasonik uyarılı Sr özütleme veriminin zamanla değişimi . . .	30
Şekil 2.	Irmak sedimentinde ultrasonik uyarılı Fe özütleme veriminin zamanla değişimi . . .	31
Şekil 3.	Göl sedimentinde ultrasonik uyarılı Fe özütleme veriminin zamanla değişimi . . .	32
Şekil 4.	Kalkopiritte ultrasonik uyarılı Fe özütleme veriminin zamanla değişimi	33
Şekil 5.	N - 180 de ultrasonik uyarılı Pb özütleme veriminin zamanla değişimi.	34
Şekil 6.	FAAS'de Fe analizi çalışma eğrisi	35
Şekil 7.	FAAS'de Cu analizi çalışma eğrisi	36
Şekil 8.	FAAS'de Pb analizi çalışma eğrisi	36
Şekil 9.	FAAS'de Sr analizi çalışma eğrisi	37
Şekil 10.	HRM - 2 için FAAS'de Pb belirleme standart ekleme yöntemi.	38
Şekil 11.	NIES - 2 için FAAS'de Cu belirleme standart ekleme yöntemi	38

1. GİRİŞ

Kimyasal analizde örnek hazırlanması önemli bir basamaktır. Analitik bulguların anlamlı olması için örnek alma, laboratuvar ölçeğine indirme, katı örneklerin çözülüp sıvı hale getirilmesi sırasında kimyasal analizlerde belirli, özenli bir işlem sırası ve ilkelerin uygulanması gerekir.

Kayaçlar, biyolojik örnekler, cevherler, sedimentler, camsı maddeler v.b.nin iz element analizinden önce katı maddelerin bozundurulması ve çözündürülmesi ön işlemleri önemlidir. Herhangi bir madde (örnek) içindeki ilgilenilen bir bileşenin (analit) bağıl miktarının belirlenmesi olarak tanımlanan kimyasal analiz, şu aşamalardan geçilerek gerçekleştirilir;

1. Örnekleme
2. Örneğin analize hazırlanması
3. Örneğin ölçümü
4. Örneğin çözülmesi
5. Girişimcilerin ayrılması
6. Bileşenin ölçülmesi (analizin bitirilmesi)

Bu çalışmanın temeli olan çözme adımı sonraya bırakılarak diğer adımların kısa bir değerlendirmesi aşağıda yapılmıştır.

1.1. Örnek Alma (1)

Alınan örneğin bileşimi, toplam kütlenin bileşimini yansıtmalıdır. Örnekleme işleminde toplam kütle ne

olursa olsun alınacak miktar birkaç gram ya da en fazla birkaç yüz gramdır. Toplam kütlenin 50 milyonda biri bile olsa alınan miktar bütünün bileşimini temsil etmelidir. Filiz ya da homojen olmayan ticari bir kütleden örnek alınması gerçekten bir sorumluluğu gerektirir. Analizin güvenilirliği bu adımdaki ustalığa bağlıdır.

Homojen olmayan maddelerden örnek almanın pek çok yolu vardır. Temel olarak iki aşamada gerçekleştirilir.

1. Büyük miktarda temsilci örnek toplama (kaba örnek),

2. Bu örneğin laboratuvar ölçeğine indirgenmesi.

Kaba örnek analiz edilecek kütlenin küçük bir kopyasıdır. Yalnız bileşim değil, parça büyüklüğü dağılımını da temsil etmelidir. Ekonomik ve kullanışlı olması açısından kaba örnek laboratuvar için gerekenden büyük 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 homojen gaz ve sıvı çözeltilerde heterojenlik moleküler düzeydedir ve moleküllerin boyutları kaba örneğin miktarını belirler.

Katı heterojen maddelerde, katının her parçasındaki farklı bileşenler gözle görülür. Heterojenlik 1 cm

ve daha yukarı boyutlarda başlar. Bu iki uç arasında diğ er karışımlar bulunur. Sonuç olarak heterojenliğin başladığı boyut büyüdükçe, örneklenecek parça sayısı (alınacak örnek sayısı) artar. Homojen olmayan maddelerin kaba örnekleme si birkaç yüz kiloluk kütleleri gerektirebilir. Bunun laboratuvar için birkaç kg'a indirilmesi gereklidir. Bu miktarın azaltılması birkaç basamakta olur, 100 kat ya da daha çok azaltılır. Heterojenliğin başladığı parça büyüklüğünü düşürmek için kaba örnek tekrar tekrar kırılır, karıştırılır ve bölünür.

1.2. Analize Hazırlama

Analize geçmeden önce, örneğin miktarı analiz edilecek miktara indirilmelidir. Bunun için örnek 0.1 mm boyutlarına öğütülür, bu hem homojenliği hem de örneğin analizinde kullanılan tepkenlerle kolay tepkime vermesini sağlayacaktır.

Öğütme işlemi de örneğin bileşimini değiştirebileceğinden fazla ileri gidilmemesi gerekir. Öğütme sırasında açığa çıkan ısı, öğütlemeyle yüzey genişlediğinden hava ile temasın ve bu nedenle etkileşmelerin artması, farklı sertlikteki bileşenlerin değirmenden farklı zamanlarda çıkması (fraksiyonlanma) 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 uzaklaştırmak gereklidir. Bu olanaksızsa nem miktarı sabit ve bilinen bir düzeye indirilmelidir. Bir diğer yol da örneğin tartıldığı anda nem miktarının tayinidir. Bu durumda bileşenin miktarı kuru örneğe göre düzeltilir.

1.3. Örneğin Ölçümü

Nicel kimyasal analiz, örnekteki analitin bağıl miktarının belirlenmesidir. Bu belirleme iki ölçüme dayanır.

1. Örneğin ölçülmesi,
2. Analitin ölçülmesi (analizin bitirilmesi).

Burada analitik veriye temel olacak birinci ölçüm, homojenleştirilmiş ve nem belirsizliği giderilmiş örneğin ölçülmesidir.

1.4. Girişimcilerin Giderilmesi

Kimyasal analizde ikinci ölçüm, örnekteki analit derişimiyle doğrudan ya da dolaylı bir fiziksel niceliğin ölçülmesidir. Ancak her kimyasal tür için özgül bir özellik bulunamaz ve çoğu durumda bir dizi maddenin gösterdiği grup özelliklerine dayanan ölçümler yapılmak zorunda kalınır. Böyle durumlarda analit dışındaki ölçüm özeliğini gösteren girişimci türlerin son ölçüm adımından önce ortandan uzaklaştırılması (ayırma) ya da girişimci özeliğinin değiştirilmesi (maskeleyme) gerekir. Bu işlemler, örnek bileşimi ve kullanılan analitik yöntem tarafından belirlenirler.

1.5. Analitin Ölçülmesi

Analiz, analitle ilgili bir fiziksel niceliğin ölçülmesiyle tamamlanır. Olay,

$$C_A = kX \dots \dots \dots (1)$$

biçiminde formüllendirilebilir. Burada sırayla C_A ; analit derişimi, X ; ölçülen nicelik ve k ; orantı sabitidir. Ölçülen nicelik ağırlık (gravimetri), hacim (volumetri), ışın şiddeti (optik spektrometri), renk (kolorimetri), iletkenlik (kondüktometri), potansiyel (potansiyometri), akım (amperometri) v.b. olabilir.

1.6. Örneğin Çözülmesi (1)

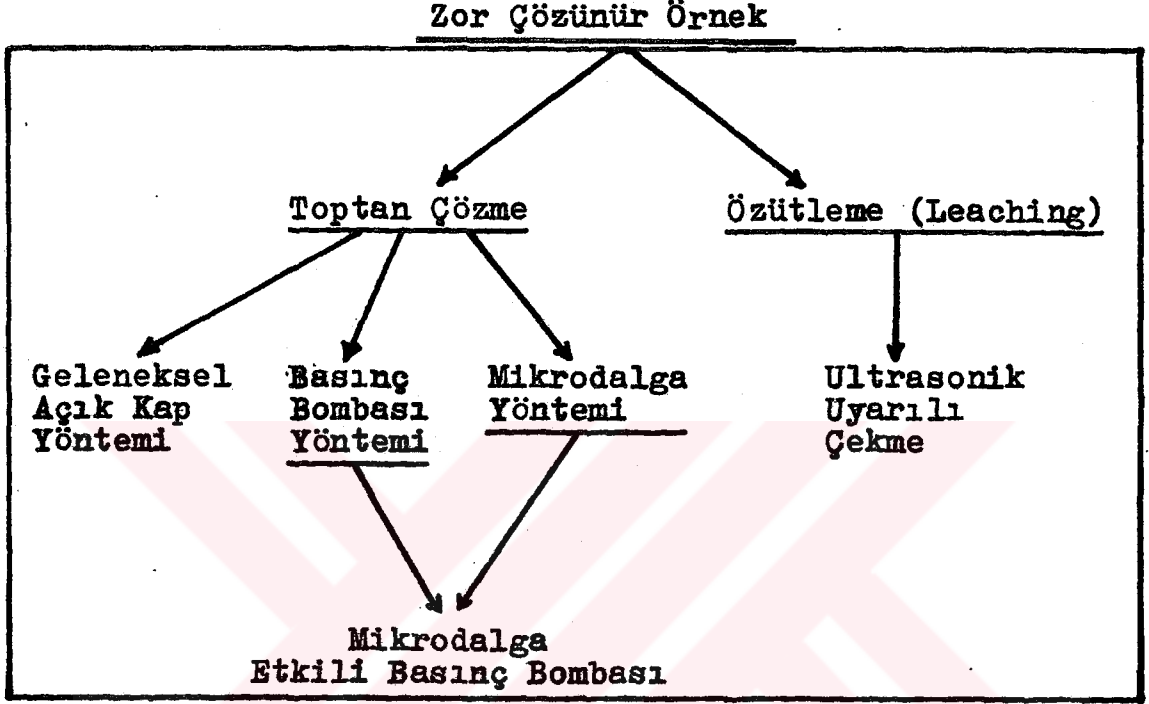
Günümüzde analiz yöntemlerinin büyük bölümü, çözeltide gerçekleştirilmektedir. Katının doğrudan analizi bir-iki yöntem dışında yaygın değildir. Bu bakımdan kimyasal analizde önemli bir adım, örneğin çözelti haline getirilmesidir. Çoğu kez analitin çözündürülmesi oldukça uzun işlemler gerektirir. Örneğin bir organik bileşikte halojen ya da azot tayini yapmak için bu elementlerin karbonla yaptıkları bağları koparmak, bir dizi reaktifle işlem yapmayı gerektirir. Aynı biçimde silika içeren bir mineralde element tayini için silikat yapısının kuvvetli reaktiflerle parçalanması gerekir. Analizin başarısı bu çözündürme - bozundurma işlemlerinin uygunluğuna bağlıdır. Örneğin çözülmesinde iki yol izlenir;

1. Örneğin tümünün çözülmesi,

2. Örnekten istenilen elementin özütlenerek (Çekme) çözeltiye alınması.

Bu genel çözüme işlemleri Çizelge 1 de şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 1. Katı örneğin çözünürleştirilmesi yöntemleri



Seçilen bozundurucunun örneğin bütün bileşenlerini çözmesi ideal bir durumdur ve bu istenir. Bunun yerine ilgilenilen bileşenin çekilmesi - özütlenmesi genellikle tam olmayacağı için, kalıntıdan istenilen bileşen tam alınmayacağı için pek yaygın kullanılmaz.

Seçilen çözücü, yapılan analizin son adımında girişim yapmamalıdır. Örneğin Br^- tayini yapılacaksa HCl 'ün çözücü olması uygun değildir. Çünkü Cl^- , Br^- ün tüm tepkimelerini verir, girişim yapar. Çözücü içindeki safsızlıklarda analiz sonucunu etkileyebilir. Bu etken iz element analizlerinde daha da önem kazanır.

Çözme işlemi sırasında uçucu bileşenlerin kaybedilmemesi için önlemler alınmalıdır. Asitle çözmede örnekten CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2Se , hidrojen tellurit uçabilir. Bazla çözmede, NH_3 çıkması olasıdır. HF ile işlemde Si ve B'un florürler biçiminde uçuşması söz konusu olabilir.

Yükseltgenlerle işlemde halojenlerin serbest hale geçmesini sağlar. İndirgenlerle çözme işleminde, arsin, fosfin gibi uçucu bileşenler oluşur.

Çoğu klorürler uçucu olduğundan sıcak HCl ile işlem yapıldığında bunlar uçabilir (AsCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 , GeCl_4 gibi).

Se ve Te oksijen klorürleri de aynı biçimde uçabilir. Klorür varlığında sıcak derişik HClO_4 ile çözmede Bi, Mn, Mo, Tl, V ve Cr'un uçucu bileşenlere dönüştürülerek yitirilmesi olasıdır.

H_3BO_3 , HNO_3 ve halojenür asitleri kaynayan sulu çözeltilerinden uçabilir.

H_2SO_4 , HClO_4 sıcak ve derişik ise elementel P uçabilir.

Nicel kimyasal analiz için örnekler çeşitli bozundurucu ve çözüldürücülerde çözüldür. Bunlar;

- a) Asitlerde çözme
- b) Yüksek sıcaklık asit ve bazlarında çözme
- c) Amonyum tuzları ile çözme

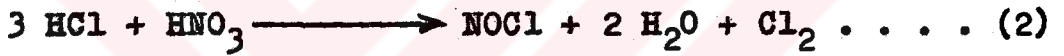
Bazı hallerde elementlerin çözülebilmemesi için bu çözüldürücü ve bozundurucuların birkaçı bir arada kullanılabilir. Bu çözme yöntemlerinden herhangi birinin örnekler

üzerindeki etkileri de farklı olabilir, bu da özellikle örneğin mineralojik bileşimine bağlıdır.

a) Asitle çözme: HCl; Metaloksit ve hidrojenen daha kolay yükseltgenebilen metaller için iyi bir çözücüdür.

HNO₃; Sıcak ve derişik olduğunda Al ve Cr dışında tüm mineralleri çözer. Adı geçen metaller, yüzeyde pasifleşme olduğu için çözünmezler. Derişik HNO₃ ile Sn, W, Sb az çözünür asitler oluştururlar. Bu da çözmeden hemen sonra ayırmayı sağlayıcı bir özelliktir.

Kral Suyu (HCl: HNO₃; 3:1); Soğukta yavaş yavaş reaksiyon yaparak klor ve nitrosil klorür oluşturur.



Karışım ısıtıldığında reaksiyon hızlanır, klor inert metallerle (Au, Pt v.b.) ve bazı sülfürlerle reaksiyona girerek onların basit klorürlerini veya klorokompleks anyonlarını meydana getirir. Numune içinde organik karbon miktarı çok olduğu zaman, çözme işleminde kral suyu iyi bir çözücü olma niteliğini kaybeder.

H₂SO₄; Etkinliği büyük ölçüde KN'in yüksek olmasına bağlıdır. Bu sıcaklıkta pekçok örnek bozunur, ya da kolayca çözünür. Organik bileşikler suyunu kaybederek çözünür ya da yükseltgenir.

HClO₄; Kuvvetli bir yükseltgeyici olup, diğer mineral asitlerden etkilenmeyen demir alaşımlarını ve çelikleri çözer. Patlayıcıdır, organik bileşiklerle ve kolay yükseltgenen inorganik bileşiklerle patlama olabilir.

HF; Temel olarak silikatlı örnekleri çözmede kullanılır. Si, SiF₄ biçiminde uçtuğundan Si tayini gerektirmeyen durumlarda uygundur. Bozunma bitince artık HF, H₂SO₄ ya da HClO₄ eklenerek uçurulur. F⁻ iyonu çoğu katyonlarla kararlı kompleksler oluşturduğundan tüm HF'ün uzaklaştırılması önemlidir. Komplekslerin özellikleri katyonlardan çok farklıdır. Örneğin ortamda F⁻ varlığında Al⁺³, NH₃ ile çöktürülemez.

b) Yüksek sıcaklık asit ve bazlarında çözme

Bazı demir alaşımları, oksitler ve silikatlar yaygın kullanılan çözücülerde çözünmezler. Bu durumda yüksek sıcaklık asit ve bazları kullanılır. Bunlar yüksek sıcaklıkta (300 - 1000 °C) kullanıldığı ve örnekle temas eden reaktif derişimi büyük olduğundan etkilidir.

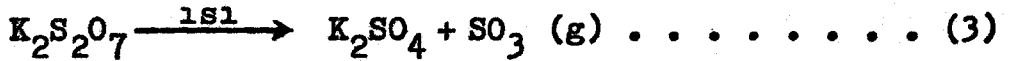
Bazı sakıncaları olduğundan zorunlu olmadıkça başvurulmaz. Başarılı bir eritmede kullanılan çözücü miktarı oldukça fazladır (örneğin 10 katı) ve örneğin kirlenme olasılığı fazladır. Yüksek sıcaklıkta çalışıldığından uçucu bileşenlerin yitirilmesi tehlikesi vardır.

Yüksek sıcaklık asit ve bazları genellikle alkali metal bileşikleridir. Asidik maddelere karşı, bazik yüksek sıcaklık çözücüsü kullanılır. Bunların en yaygın olanları; karbonatlar, hidroksitler, peroksit ve boratlardır. Bazik maddelere karşı; prosülfat, asit florür ve borikoksit kullanılır.

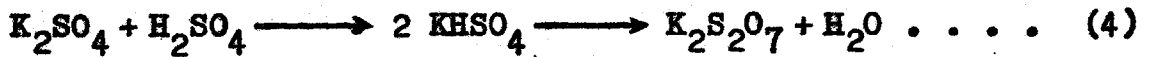
Na₂CO₃; Silikat ve diğer refraktör materyaller
Na₂CO₃ ile 1000 - 1200 °C ısıtılarak bozundurulur. Bu iş-

lem katyonları asitte çözünür karbonat ve oksitlere, anyonları çözünür sodyum tuzlarına dönüştürür. Bu bozundurmalar genellikle Platin (Pt) kaplarda yapılır. Bozundurma yöntemi örneğin bileşenlerine göre ve analiz gereğine göre seçilmelidir. Örneğin, silikatlar sulu asitlerde çözünürler. Metalik karbonatlar bozunup çözünürken, Si kısmen sulu $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ şeklinde çözünür. Susuz SiO_2 çözünmeyeceğinden dehidratasyon işlemi yinelenerek SiO_2 ayrılır. Eğer anyonlar çözünür sodyum tuzları olarak ayrılmak isteniyorsa, erimiş örnek asit yerine su ile çözülmelidir. Bu durumda katyonlar suda çözünmeyen karbonat ve oksitler biçiminde ayrılacaktır.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; Çok zor çözünen metal oksitler için özellikle seçilir. Asit karakterli güçlü bir yüksek sıcaklık çözücüsüdür. Çözme 400°C ta yapılır. İşlem sırasında asidik SO_3 gazı çıkar, ortamda metal sülfatlar oluşur.



Silikatlar için uygun değildir. Çözme süresinde $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ etkinliği yukarıdaki tepkimeye göre azalır. Eritme kabı soğutulup H_2SO_4 eklenerek çözücünün etkinleştirilmesi olasıdır.



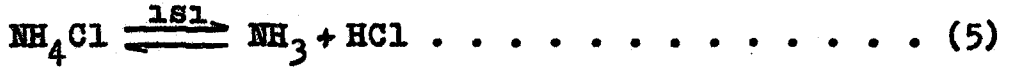
tepkimelerine göre yeniden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ oluşturulur. Ancak bu son işlemde ortamı terkeden su buharı sorun yaratır.

Diğer yüksek sıcaklık asit ve bazlarından B_2O_3 ve $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ karışımı önemlidir. Her ikisi de silikatla-

rın, alkali metal analizi için bozundurulmasında kullanılır. Erimiş kütle çözüldükten sonra B_2O_3 metil alkolle kuruluğa değin buharlaştırmakla $B(OCH_3)_3$ biçiminde uzaklaştırılır.

c) Amonyum tuzları ile çözme

NH_4Cl ; Çözülme, ısı karşısında amonyum klorür proliiz olurken, oluşan susuz hidrojen klorür vasıtasıyla olmaktadır. Elementlerin pek çoğu onların basit klorür-



lerine veya kompleksokloro anyonlarına çevrilir. Daha sonra, özellikle antimon tayinlerinde, çözelti haline getirmede 6 M HCl kullanılır. Lateritik topraklar gibi demirce zengin örneklerde çözülme sonucu genellikle amonyum kloroferratlar kristalize olmaktadır. Antimon triklorüre ($SbCl_3$) dönüşür. Her ne kadar birçok element bu çözünmeden etkilenirse de tam anlamı ile çözelti haline geçtiği kanıtlanmamıştır.

NH_4F ; Isı ile susuz hidrojen florür oluşur. Su-



suz hidrojen florür, silis ve silikatlarla reaksiyona girer. Bu işlemden yaklaşık olarak numunedeki silis miktarının % 90 ı giderilmiş olur.

1.6.1. Geleneksel Çözme

Yukarıda açıklanan çözücü ve bozundurucular ile çözme yapılır. Bunlar tek başına, karışımları halinde ya da bir örneğe birkaç çözücünün art arda uygulanması biçiminde kullanılabilir.

Önceleri örnek açık kapta alev veya bek üzerinde saatlerce ısıtılmaktaydı. Günümüzde de bu siyacı tekniği küçük düzenlemelerle kullanılmaktadır. Açık alev yerini uygun elektrikli ısıtıcılar, açık kap yerini kapalı Carius tüpleri almıştır.

Örnek saatlerce kaynatılarak sıcaklığın çözme etkisinden faydalanılmaktadır. Çünkü genel olarak reaksiyon hızı ve asit parçalanmasının verimi belirgin biçimde sıcaklıkla artar (2).

Açık kap çalışmaları, aletlerin korozyonu, çevre kirliliği, örneğin buharlaşma ile ya da mekanik kaybı, fazla reaktif harcanması, zaman ve emek kaybı gibi bazı sakıncalar içerir. Örneğin, süper alaşımların çözeltiye geçirilmesi 2-3 gün almaktadır. Bir sediment veya filiz örneğinin çözülmesi 4 saat ile 2 gün süreli asitte kaynatmayı gerektirmektedir (2, 3).

Çözme işleminin zorunluluğu günümüzde aşılammıştır. Katının doğrudan analizi gibi çabalar ancak çok sınırlı alanlarda başarı kazanabilmektedir. Bugün genel olarak bakıldığında analizin en yavaş ve sorunlu adımı olarak çözdürme adımı ortada durmaktadır. Çok hızlı, otomatik, seçici ölçme teknik ve aygıtları geliştirilirken, çözme konusunda geri kalınmıştır. Bu durum son yılların araştırma konularının bu sorun üzerine yoğunlaşması sonucunu doğurmaktadır.

Güvenilir, otomasyona uygun, ekonomik, çevresel etkisi az çözme tekniklerinin geliştirilmesi tüm dünyada a-

raştırmacıların gündemindedir. Bu konuda sağlanan gelişmeler ve yenileştirmeler aşağıda ana çizgileriyle verilmiştir.

1.6.2. Asit Eritiş Bombası

Geleneksel çözmeye göre belirli avantajları olan asit eritiş bombasında çözme, bombanın içinde vida kapaklı kaptaki yapılmaktadır. Bu çözme sistemi örnek sızma riskini ve yabancı materyalden gelen kirlenmeleri azaltır. Bu asit eritiş bombasının avantajları:

1. Uçucu element kayıplarının tam olarak önlenmesi,
2. Çözme için az miktar çözücü reaktife gereksinim duyulması
3. Basınç altında bozundurmada yüksek verim ve
4. Hızlı çözme ve az reaktif kullanımıyla bulaşmaların azalmasıdır (4).

Kayıplar, teflon PFA (Perfloro Alkoksi) kapalı kap ile içten ikincil olarak kapatılmış olduğundan kesin olarak önlenir. Organik materyallerin parçalanması sonucunda gaz basıncı çok yükselebileceğinden, güven için madde miktarı sınırlı tutulmalıdır. Örneğin 23 ml hacimli bir bombada 200 °C ve 12.4 atmosfer basınçta 1.00 g inorganik örnek yüklenebilirken, aynı koşullarda 0.10 g organik örnek çözülebilmektedir.

Silikat, camsı maddeler, kayaç örnekleri, nitro bileşikler ve diğer inorganik materyaller HF, HClO₄, H₂SO₄ ve diğer kuvvetli mineral asitler kullanılarak bombada

yüksek basınç ve sıcaklıkta geleneksel yöntemle göre hızlı bir biçimde çözülebilmektedir (4). Organik örnekler bu bombada kuvvetli alkalilerle kolayca çözülebilmektedir.

Genel olarak basınçlı çözme bombasında çözmeler, 90 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtma, sıcaklığı 150 - 200 °C ye çıkarıp 4 saat daha ısıtma; sonra yaklaşık 10 saat bekletilme biçiminde gerçekleştirilir. Bu çözme sisteminde PFA kab basınç altında sadece 4-5 kez kullanılabilir. Bu da bir dezavantajdır.

1.6.3. Mikrodalgâ Etkisiyle Çözme

Mikrodalgâlar (MD), elektromâğnetik spektrumun 30 - 0.03 cm dalga boyu bölgesine giren dalgâlardır. Genelde MD ile ısıtma işleminde 2450 MHz'de çalışılır. MD ile ısıtmada cisimlerin yalıtkanlık özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu işleminde, elektromâğnetik dalga enerjisi absorblanmış madde içerisinde ısı enerjisine dönüşür (2, 5, 6, 7).

Asitle çözümede MD enerjisi bir ısı kaynağı olarak bundan 10 yıl önce ilk defa kullanılmıştır. Carius tüpü ve diğer ısıtma teknikleri yerine ümit verici bir seçenek olarak son zamanlarda MD ile çözme tekniğı geliştirilmiştir. Araştırmacılar, yeni MD tekniğinin karmaşık katı numunelerin çözülmesinde hızlı, MD enerjisiyle hızlı ısıtma yetenekli ve kapalı kullanımı ile faydalı olduğunu, MD ile çözümlenmenin geleneksel kapalı beher ve açık kap tekniğinden otomasyona daha yatkın, daha denetimli, daha kolay uygulanır olduğunu bulmuşlardır (2,5,6,8,9,10).

MD ve basınç sistemlerinin kullanımıyla, tepkime hızı ve asit parçalanmasının verimi sıcaklıkla belirgin biçimde artar. Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen bozundurmaların tamamlanması için asitin KN ile sınırlandırılmış bozundurmalarından çok daha az zaman gerektirir. Ayrıca bu asitlerin normal kaynama noktasında bozunmayan maddeler, sağlanan yüksek sıcaklık ve basınçta bozunurlar (2).

MD tekniği kullanılarak ağız açık beher ile uygun ısıtma yöntemleri kullanılarak 4 saat ile 4 gün arasında değişen sürede yapılan özütleme, MD ile 10 dk'da yapılmıştır (2, 6). Dış ısıtmalı Parr asit çözme bombası ile 2 saatin üzerinde çözülen katı örnek MD sisteminde 3 dk'da çözülmektedir (10).

MD tekniğinde örneğin kirlenmesini önlemek için kullanılan teflon PFA kaplar MD'lar için geçirgendir (2). Bu nedenle MD ile doğrudan ısınmaz, örneği adsorbe etmez ve kirliletmez. Diğer yandan termal kaynaklarla doğrudan ısıtılan teflon PFA kaplar, kimi zaman erime noktasına kadar ısınır. MD kapalı kap teknikleri açık kap eritme yöntemlerine göre uçucu elementlerin daha iyi tutulması, çevresel bulaşma olasılığının azalması ve daha az reaktif kullanılması gibi bir dizi avantajlar sağlar. Kapalı teflon PFA kaplar yüksek sıcaklıkta, örneğin atmosferden yalıtılması ve gerekli asit miktarının azalmasıyla zemin değeri düşürülmesi olanaklarını sunar (2).

Bu MD sistemlerinde daha yüksek sıcaklığa daha hızlı ulaşılması, daha az enerji tüketilmesi termal ısıtıcılarla

rın yerini MD sistemlerine bırakacağını göstermektedir. Bu kapalı kap MD çözme tekniğinin yeni analitik aletler ile geleneksel numune hazırlama yöntemleri arasındaki uyumsuzluğu giderecek bir potansiyele sahip olduğu kanıtları yaygınlaşmaktadır.

Son gelişmelerde, MD ile asit eritiş bombası bir arada kullanılmaktadır. Korozyon ve metalik kirliliğin önlenmesi ve basınca dayanması için yüksek dirençli polimer reçinelerden yapılmıştır. Polimer reçine MD sistemine yerleştirilir. Böyle bir sistemde ısıtma süresi 1 dk'dan daha az olabilmektedir.

Çözme konusunda ultrasonik uyardan da MD'daki gibi etkiler beklemeyi gerektiren bulgular vardır. Ultrasonik uyarının, çevresel örneklerden özellikle organiklerin özütlenmesinde, geleneksel soxhlet özütlenmesine göre hızlı ve verimli olduğu bulunmuştur (11, 12, 13). Katıların üzerinde yeniden çökelmeyle kabuk oluşma olasılığı olan endüstriyel uygulamalarda olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir (14). Organik sentezlerde (15) ve biyolojik etkinlikleri hakkında çok sayıda literatür verileri vardır. Araştırmalar sonucunda adsorbe metal özütlenmesinde geleneksel Tessier (16) çözme yöntemi ile 1 saat ile 4 saatta ulaşılan verime, ultrasonik uyarı ile 3 - 6 dk arasında ulaşılmıştır. Geliştirilen ultrasonik özütleme yönteminin tekrarlanabilirliği, geleneksel yönteminkine göre daha iyi olduğu, referans yöntemden 6 kez hızlı ve verimin % 17 - % 140 daha fazla olduğu ve % 11.8 b.s.s ile bu alanda kabul

edilebilir bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğu bulunmuştur. Kalıntı metal özütlemesinde de ultrasonik özütleme yönteminin geleneksel yöntemden 24 kez hızlı olduğu bulunmuştur (17, 18).

Bu literatür verileri ve değinilen örnek çözme sorunlarının ışığında bu çalışmada, çözünürleştirmede, ultrasonik uyarılı çekme tekniğinin uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Frekansı 20 - 50 kHz olan mekanik ses dalgalarına ultrases denir. MD'lar veya görünür ışıkla gözlenebilen birçok dalga olayı elektromagnetik özellikte olmayan ultrasonik dalgalarda da gözlenebilir. Sesle oluşturulan çeşitli girişim ve kırınım olayları elektromagnetik dalgalarla gözlenenlerle aynıdır (19).

Ultrasonik dalgaların keşfedilen kimyasal etkilerinin çeşitliliğine karşın, bu konudaki araştırmalar sistematik değildir. Bu nedenle bu araştırmalardan yapılan çıkarılarda etkinin mekanizmasına ilişkin genel uyuşma noktaları sınırlıdır.

Ultrasonik uyarıyla kimyasal etki yaratabilmek için, sıvı faza kabarcıklanma yaratacak ölçüde enerji aktarma gereği, bu konudaki araştırmaların anlaşma noktalarından birisi ve en önemlisidir (15).

Ultrasonik dalgalar bir sıvı ortamından geçtiğinde tanecikler titreşir. Bunun sonucu sıkışma (yüksek basınç) ve genleşme (düşük basınç) bölgeleri oluşur. Genleşme bölgelerinde negatif basınç, kabarcık oluşumunun nedenidir.

Bu kabarcıklar basınç ve sıvı fazdaki bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak bir gaz ya da sıvı buharıyla dolu olabileceği gibi özellikle düşük sıcaklık ve buhar basınçlı sıvı fazlar durumunda hemen hemen boş da olabilir. Bu kabarcıkların yüksek basınç bölgelerince söndürülmesi, dağılma, katı erozyonu, temizleme gibi çok iyi bilinen ultrasonik etkilerden sorumlu, çok güçlü şoklar üretir. Sönen kabarcık bölgesinde oluşan şokun nano saniye düzeyinde 2000-3000 °C sıcaklıktaki termik şoka, kilebar düzeyinde mekanik şoka eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (20). Özetle kabarcıklanma geçici yüksek enerji ortamı oluşturmaktadır ve ultrasonik kimyasal etkinin birincil nedeni bu kuvvetlerdir.

1.7. Amaç

Buraya değin yapılan değerlendirmelere göre, bu çalışmanın amacı güncel analitik bir problem olarak varlığını sürdüren, analizde ön ve önemli adım olan çözünürleştirme hızlandırma ve etkinleştirilme çabalarına bir katkıda bulunmaktadır.

Ultrasonik uyarılı çekme yönteminin ırmak sedimentinden metal fraksiyonlarının özütlenmesinde işe yaradığı daha önceki bir çalışmamızda gösterilmişti (17, 18). Bu tekniğin ana element (majör), ikincil element (minor) ve eser element analizi için değişik doğal örneklerde uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu nedenle çok karşılaşılan ırmak ve göl sedimenti örneklerinde Pb, Cu, Fe ve Sr belirlenmesine teknik uygulanmıştır. Tekniğin

geçerliliğinin belirlenmesi için,

1. Standart göl sedimenti (NIES - 2),

2. Aşılannış göl ve ırmak sedimenti ve laboratuva-
rımızda hazırlanan yapay örnekler aynı teknikle çözünür-
leştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sedimentler-
de ve karşılaştırma örneklerinde belirlenen elementler (i-
kincil (minör) ve eser düzeydedir.

Anabileşen analizine yöntemin uygulanırlığını araş-
tırmak için kalkupiritte demir, galanitte kurşun gibi ana-
bileşenlerin belirlenmesinde, aynı filizlerde ve N-180
filizinde de ikincil ve eser elementler (Cu, Fe, Pb) be-
lirlenmesinde de teknik kullanılmıştır. Filiz örneklerin-
deki işlemlerin doğruluğunu belirlemek için aşılannış ör-
neklerde ve bir standart filiz (HRM - 2) örneği üzerinde
işlemler tekrarlanmıştır.

Çözünürleştirme işlemlerinde belirtilen alanlarda
yaygın kullanılan çözücü sistemleri kullanılmış ve gele-
neksel çözme yöntemleriyle de sonuçlar karşılaştırılmış-
tır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. İncelenen Materyal

2.1.1. Sediment Örnekleri

a) Irmak sedimenti: Tecer ırmağında selestisit (SrSO_4) madeni zenginleştirme tesisinin ayağından alınmıştır. Örnekleme, ırmağın her iki kıyı ve orta kısmından alınan sedimentlerin homojen karıştırılmasıyla yapılmıştır. Bu örnek ırmak sedimenti olarak adlandırılmıştır.

b) Göl sedimenti: Sivas'ın Hafik İlçesinde bulunan Hafik Gölünden alınmıştır. Örnekleme, gölün (bütün) özelliğini yansıtacak bir şekilde kıyıdan 10 - 20 metre içeride ve 2 - 3 metre derinliklerde, farklı yedi bölgeden alınan sedimentlerin homojen karıştırılmasıyla yapılmıştır. Bu örnek göl sedimenti olarak adlandırılmıştır.

c) Standart göl sedimenti (NIES - 2): National Institute for environmental studies, environment agency of Japan. Japonya'dan sağlanmıştır. Bu örnek NIES - 2 olarak adlandırılmıştır.

d) Aşılannmış göl ve ırmak sedimenti

i) Aşılı ırmak sedimenti; özüte hazırlanmış ırmak sedimentinden 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkta tartılıp, standart çözeltilerden belirli miktarda metaller (Fe, Cu, Pb) aşılannmıştır. Bu aşılama yapılan sediment, etüvde 110 °C' ta 2 saat kurutulularak özüte hazırlanmıştır. Bu örnek aşılı ırmak sedimenti olarak adlandırılmıştır.

ii) Aşılı göl sedimenti; Özüte hazırlanmış göl sedimentine de i'deki işlemler uygulanmıştır. Bu örnek aşılı göl sedimenti olarak adlandırılmıştır.

e) Model sediment: Kromatografi kolon dolgu maddesi olan silikajel materyali kurutulup 100 - 200 mesh elekte elendikten sonra, etüvde 110 °C ta 1 saat kurutulmuştur. Bundan 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkla tartılmış örnekler standart çözeltilerden belirli miktarda metaller (Fe, Cu, Pb) aşılı olarak örnekler etüvde 110 °C ta 2 saat kurutularak özüte hazırlanmıştır. Bu örnek model sediment olarak adlandırılmıştır.

2.1.2. Sediment Örneklerinin Özüte Hazırlanması

a) Irmak ve göl sedimentleri, kumlarının ayrılmasından sonra etüvde kurutulmuştur. Sedimentler ezildikten sonra 100 - 200 mesh arası alınmış, etüvde 110 °C ta 2 saat kurutulmuştur. Sediment örnekleri 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkla tartılıp özüte hazırlanmıştır.

b) NIES - 2 sedimentli etüvde 110 °C ta 4 saat kurutulup, 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkla tartılıp özüte hazırlanmıştır.

c) Aşılı ırmak sedimenti, aşılı göl sedimenti ve model sedimentler için ayrıca bir hazırlama işlemi yapılmamış, tanımlanan örneklerden 0.500 g lık bölümler üzerinde işlemler yapılmıştır.

2.1.3. Filiz Örnekleri

a) Kalkopirit: Sivas'ın Divriği İlçesi Demir Maden İşletmelerinden alınmıştır. Bu örnek kalkopirit olarak adlandırılmıştır.

b) Galanit: Yozgat - Akdağ'dan alınmıştır. Bu örnek galanit olarak adlandırılmıştır.

c) N - 180: Sivas'ın Zara İlçesinden alınmış söleştin filizidir. Bu örnek N - 180 olarak adlandırılmıştır.

d) HRM - 2 (standart filiz): Department of geology Imperial college, LONDON. Applic. geochemistry research grooph. Londra'dan sağlanmış bu örnek HRM - 2 olarak adlandırılmıştır.

e) Aşılınmış filizler

i) Aşılı galanit; özüte hazırlanmış galanit filizinden 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlılıkla tartılıp, standart çözeltilerden belirli miktarda metaller (Fe, Cu, Pb) eklenmiştir. Aşılınan filizler etüvde 110 °C ta 2 saat kurutulularak özüte hazırlanmış bu örnek de aşılı galanit olarak adlandırılmıştır.

ii) Aşılı N - 180; özüte hazırlanmış N - 180 filizine de i'deki işlemler uygulanmış ve bu örnek aşılı N - 180 olarak adlandırılmıştır.

2.1.4. Filizlerin Özüte Hazırlanması

a) Kalkopirit, galanit ve N - 180 filiz örnekleri kırılıp ufaltıldıktan sonra, filiz değirmeninde iki kez

öğütülmüştür. 100 - 200 mesh arası etüvde 110 °C ta 2 saat kurutulup, 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkla tartılıp özüte hazırlanmıştır.

b) HRM - 2 filizi etüvde 110 °C ta 4 saat kurutulup, 0.500 g \pm 0.1 mg duyarlıkla tartılıp özüte hazırlanmıştır.

c) Aşılı galanit ve aşılı N - 180 filiz örnekleri için ayrıca bir hazırlama işlemi yapılmamış, tanımlanan örneklerden 0.500 g lık bölümler üzerinde işlemler yapılmıştır.

2.2. Çözme İşlemleri

Bütün örnekler üzerinde ultrasonik uyarılı çekme deneyleri 47.6 kHz frekanslı ses dalgaları üreten bir banyoda gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel çözme deneyleri termal ısıtıcı tablada (Hote Plate) gerçekleştirilmiştir. Çözmelerde iki tür çözücü kullanılmıştır. Bu çözücüler;

a) HNO_3 : HCl (4:1),

b) HNO_3 + HF : HNO_3 : HClO_4 (9 + 4 : 3 : 4)

karışımlarıdır.

Öncelikle ultrasonik uyarılı çekme hız denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerden en uygun zaman, her bir örnek için saptanmıştır.

2.2.1. Ultrasonik Uyarılı Hız Denemeleri

Irmak sedimenti, göl sedimenti, N - 180 ve kalkopirit örnekleriyle, ultrasonik uyarılı hız deneyleri yapılmıştır. Özüte hazırlanmış ırmak sedimenti örnekleri teflon

PFA kaba alınıp, üzerine 20 ml a çözücüsü [$\text{HNO}_3 : \text{HCl} (4:1)$] eklenmiştir. Örnekler ultrasonik uyarılı banyoda sırasıyla; 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dk'lık süreler içinde özütlenmiştir. Elde edilen özütler 2.2.4 de açıklandığı gibi kalıntıdan ayrılmıştır. Özütler plastik kaba alınıp çift damıtık su ile 100 ml ye seyreltilmiş ve ağızları kapatılıp nicel analiz için saklanmıştır.

Aynı özütleme hızı işlemi göl sedimenti, N-180 ve kalkopirit örnekleri için de yapılmıştır ve belirtildiği gibi özütler analiz için saklanmıştır.

2.2.2. Ultrasonik Özütlemeler

Ultrasonik özütlemelerin ilk bölümünde; NIES - 2, ırmak sedimenti, göl sedimenti, galanit, kalkopirit, HRM - 2 ve N - 180 örnekleri b çözücüsüyle özütlenmiştir.

Sırasıyla özüte hazırlanmış her örnek teflon PFA kaplara alınıp, üzerlerine 20 ml b çözücüsü eklenmiş, ultrasonik uyarılı banyoda 20 dk etkileştirilmiştir. Özütler santrifüjlenerek plastik kaplara alınmış ve çift damıtık su ile 100 ml ye seyreltilerek analiz için saklanmıştır.

İkinci bölümde; ırmak ve göl sedimenti, NIES - 2, aşılı ırmak ve göl sedimenti, model sediment, kalkopirit, galanit, HRM - 2, n - 180, aşılı N - 180 ve aşılı galanit örnekleri a çözücüsünde 20 dk ultrasonik etkiye uğratılmıştır.

Sırasıyla özüte hazırlanmış her örnek teflon PFA kaplara alınıp üzerlerine 20 ml a çözücüsü eklenmiş, ultrasonik banyoda 20 dk etkileştirilmiştir. Özütler bilinen

yolla nicel analiz için saklanmıştır. Her iki çözücü ile, ultrasonik uyarılı özütleme yöntemi için boş denemeler yapılmıştır.

2.2.3. Geleneksel Çözme İşlemleri

Geleneksel özütleme verim deneylerinin ilk bölümünde; özüte hazırlanmış ırmak ve göl sedimenti, NIES - 2, kalkopirit, N - 180, HRM - 2 ve galanit örneklerine 9 ml HNO_3 ve 4 ml HF karışımı eklenmiştir. Termal ısıtıcıda buharlaştırılıp tekrar örneklere 3 ml HNO_3 eklenmiştir. Buharlaşma bittikten sonra örnek kaplarına 4 ml HClO_4 eklenmiş ve duman çıkması bitene dek ısıtılmıştır (ortalama 8 - 10 saat). Soğutulduktan sonra teflon PFA kaplar % 1 lik HCl ile yıkanmış ve santrifüjlenmiştir. Özütler % 1 lik HCl ile 100 ml ye seyreltilerek analize hazırlanmıştır. Aynı işlemler örneksiz uygulanarak boş denemeler hazırlanmıştır.

İkinci bölüm deneylerde ise; özüte hazırlanmış ırmak ve göl sedimenti, NIES - 2, N - 180, kalkopirit ve galanit örneklerine 20 ml a çözücüsü eklenmiş, termal ısıtıcıda duman çıkması bitene dek ısıtılmıştır (4 - 5 saat). Teflon PFA kaplar % 1 lik HCl ile yıkanmış ve çözelti santrifüjlenmiştir. Özütler % 1 lik HCl ile 100 ml ye seyreltilerek analize hazırlanmıştır. Bu örnekler için de uygun boş denemeler gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. Özütlerin Ayrılması

Özütlerin ayrılması 3.750 devir/dk'li santrifüjle 5 dk süre santrifüjlemeden sonra, süzünü aktarılmıştır.

Çalışılan örnekler bu sürede kolayca ve sıkı bir çökelme göstererek süzüntüden sorunsuz ayrılmıştır.

2.3. Element Belirleme

Özütlerde eser Fe, Cu, Pb ve Sr, PE. 603 model FAAS ile; kalkopirit, HRM - 2 ve NIES - 2 de demir titrimetrik yöntemle belirlenmiştir.

2.3.1. FAAS Yöntemi

Hazırlanan filiz, sediment ve model sediment özütlerinin bir bölümü alev atomizörlü AAS analizleri, Divriği Maden Müessese Müdürlüğü laboratuvarında PE - 603 model aygıtla FAAS el kitabı önerileri doğrultusunda yapılmıştır. FAAS analizlerine ilişkin çalışma parametreleri Çizelge 2 de verilmiştir.

Çizelge 2. FAAS analizleri çalışma parametreleri

Element	λ (nm)	Yarık (nm)	Işık	Alev tipi	Duyarlık (mg/L)
Cu	325.00	0.70	Hallow-katot	Hava-asetil.	0.05
Fe	248.30	0.20	"	"	0.06
Pb	283.30	0.70	"	"	0.20
Sr	460.70	0.70	"	"	0.10

2.3.1.1. Cu Belirlemesi

Irmak ve göl sedimenti, NIES - 2 ve N - 180 örneklerinde Cu belirlemesi standart ekleme yöntemiyle yapılmıştır. HRM - 2, model sediment, aşılı göl sedimenti, aşılı galanit, kalkopirit ve galanit örneklerindeki Cu belirlenmesi ise ayar eğrisi yöntemiyle yapılmıştır.

2.3.1.2. Sr Belirlemesi

Irmak sedimentinde Sr ayar eğrisi yöntemiyle belirlenmiştir. Girişimlerin önlenmesi için örneklere % 1 lik La^{+3} çözeltisi eklenmiştir.

2.3.1.3. Fe Belirlemesi

Göl ve ırmak sedimenti, galanit, aşılı galanit, aşılı göl sedimenti, N-180, HRM-2 ve NIES-2 örneklerinde Fe belirlemesi ayar eğrisi yöntemiyle belirlenmiştir.

Model sediment örneklerinde ise standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Ultrasonik özütlerde girişimlerin önlenmesi için % 1 lik lantanyum çözeltisi eklenmiştir.

2.3.1.4. Pb Belirlemesi

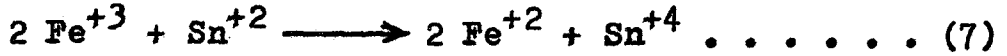
Göl sedimenti, NIES-2, HRM-2 ve kalkopirit örneklerinde standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Aşılı ırmak sedimenti, aşılı galanit, N-180, aşılı N-180 ve galanitteki Pb miktarı ayar eğrisi yöntemiyle belirlenmiştir.

2.3.2. Titrimetrik Nicel Analiz

Kalkopirit, NIES-2 ve HRM-2 de Fe belirlemeleri titrimetrik permanganat yöntemiyle yapılmıştır.

Ayarlı $KMnO_4$ ile Fe Tayini (1, 21)

a) 20 - 30 ml örnek üzerine 10 ml 6 N HCl eklenir. Çözelti 70 - 90 °C ye kadar ısıtılır, hemen % 10 luk $SnCl_2$ çözeltisi damla damla eklenip sürekli karıştırılır. Bu işleme çözeltinin rengi sarıdan renksiz veya açık yeşile dönünce iki damla daha aşırısı eklenip son verilir.



Demir (III) iyonlarının kalay (II) ile indirgenmesi tepkimesi oldukça yavaştır. Ancak ortamda bulunan klorür iyonları kataliz etkisi yaparak tepkimeyi hızlandırır.

b) Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra seyreltilir, içine 10 ml doygun HgCl_2 çözeltisi bir seferde eklenir ve sürekli karıştırılır. Bu sırada ipeksi görünümde bir çökelek oluşur. Eğer çökelek oluşmamışsa



HgCl_2 'ün yetersiz olduğu anlaşılır. Çökelek beyaz renkte değil gri renkte ise civa (II)'nin civa (I) yerine metalik civaya indirgendiği anlaşılır. Bu MnO_4^- ile çok yavaş da olsa tepkime verecek; sonucu etkileyeceği gibi, gri renk titrasyonun DN'nin görülmesini güçleştirir. Bu durumda çözelti dökülüp işlem tekrarlanır.

c) Çözelti 100 ml ye seyreltilip içine 25 ml Zimmerman - Reinhard çözeltisi eklenir ve MnO_4^- ile titre edilir. Titrasyona 20 sn lik kalıcı renk oluşunca son verilir.

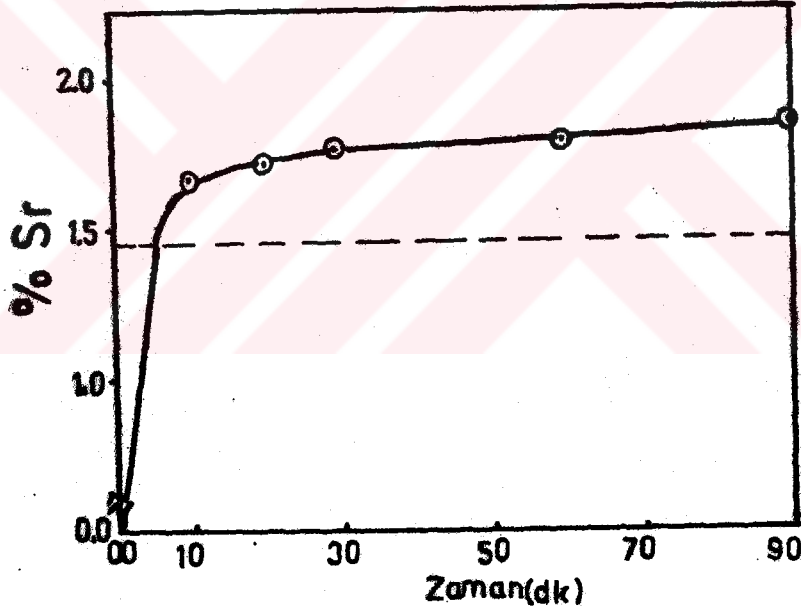
Zimmerman - Reinhard çözeltisinin rolü; fosforik asit demirle $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{-3}$ kompleks iyonunu oluşturarak Fe^{+3} iyonlarını tutar. Yaklaşık 1 N HCl derişiminde permanganatın klorürü yükseltgemesi oldukça güçtür. Ancak Fe^{+3} iyonlu ortamlarda yükseltgenme oldukça hızlıdır. Fosfat ile Fe^{+3} iyonlarının tutulması bu tehlikeyi ortadan kaldırır. Ayrıca $\text{Fe}(\text{III})$ iyonu klorür ile sarı renkli FeCl_4^- kompleks iyonu verir ki bu da dönüm noktasının görülmesini güçleş-

tirir. $MnSO_4$; $KMnO_4$ ile Fe (II) arasındaki tepkimeyi katalizler. Aynı zamanda permanganatın yükseltgeme gücünü azaltarak klorüre etki etmesini önler. H_2SO_4 ise titrasyon için gerekli asitliği sağlar.

3. BULGULAR

3.1. Ultrasonik Uyarılı Hız Denemeleri Bulguları

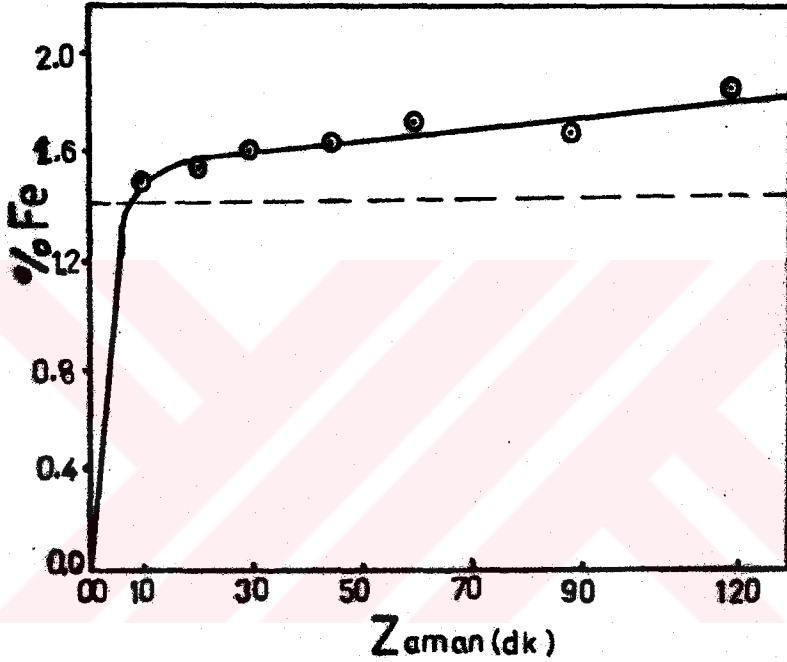
a) Irmak sedimentinden ultrasonik uyarılı Fe ve Sr özütleme hızı ve ulaşılan özütleme verimleri sırayla Şekil 1 ve 2 de verilmiştir. Aynı grafikler üzerinde bu örnekler için standart çözme yöntemleriyle 5 saatte ulaşılan kazanım oranları da gösterilmiştir. Şekillerden ultrasonik uyarılı özütleme veriminin, her iki element için ilk 30 dk dan sonra önemli bir değişme göstermediği görülmektedir.



Şekil 1. Irmak sedimentinde (—) ultrasonik uyarılı Sr özütleme veriminin zamanla değişimi ve (---) geleneksel yöntemle 5 saat özütlemeye ulaşılan verim. Bağlı standart sapmalar (n= 10 için) geleneksel yöntemde % 23.5 ve ultrasonik yöntemde % 24.5 tir.

Bu teknikle geleneksel yöntemin kazanım oranlarından daha yüksek kazanım oranlarına (Sr için % 17.0 ve Fe için % 5.7) ulaşılmıştır.

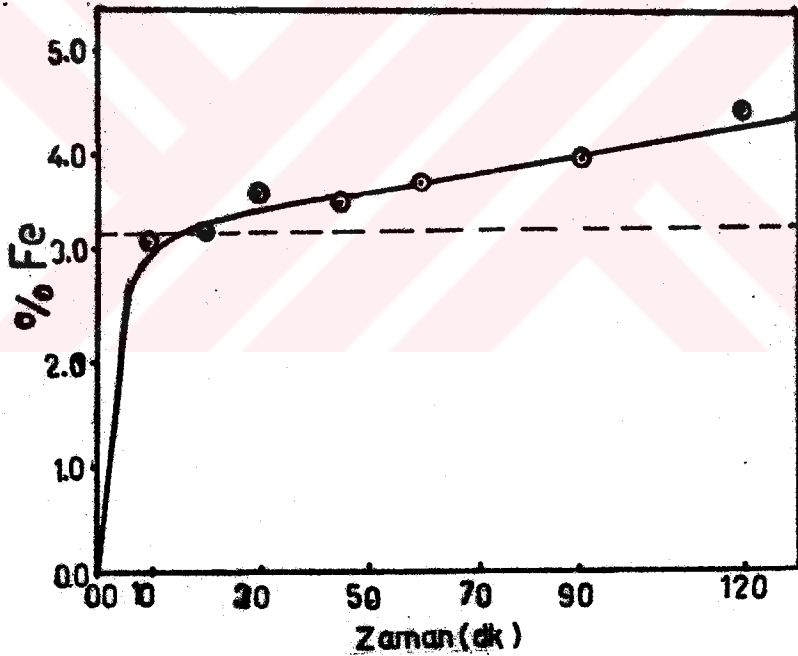
Ultrasonik özütleme tekniğinin yinelenebilirliği, geleneksel yönteminki ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Sr için bağıl standart sapmalar (n=10 için) sırayla geleneksel yöntemde % 23.5 ve ultrasonik yöntemde % 24.5; Fe için ultrasonik yöntemde % 8.73 tür.



Şekil 2. Irmak sedimentinde (—) ultrasonik uyarılı Fe özütleme veriminin zamanla değişimi ve (---) geleneksel yöntemle 5 saat özütlemeye ulaşılan verim. Bağıl standart sapma (n=10 için) ultrasonik yöntemde % 8.73 tür.

Bu verilerin ışığında ultrasonik uyarılı özütleme yöntemi ile 20 dk lık etkileştirme süresinin yeterli olduğu sonucuna varılarak, sonraki analizlerde bu özütleme süresi uygulanmıştır. Böyle bir işlemle Fe için geleneksel yöntemde göre % 5.7 daha fazla kazanım oranına; Sr için % 170 daha fazla kazanım oranına ulaşılmıştır.

b) Göl sedimentinden ultrasonik uyarılı Fe özütlenme hızı ve özütlenme verimleri Şekil 3 de verilmiştir. Aynı şekilde bu örnek için standart çözme yönteminde 5 saatte ulaşılan kazanım oranı gösterilmiştir. Şekilde de ultrasonik uyarılı özütlenme veriminin Fe için ilk 30 dk dan sonra önemli bir değişme göstermediği görülmektedir. Bu teknikle Fe için geleneksel yöntemle göre % 1.5 daha fazla kazanım oranına ulaşılmıştır. Ultrasonik özütlenme tekniğinin yinelenebilirliği geleneksel yönteminkinden çok iyidir.

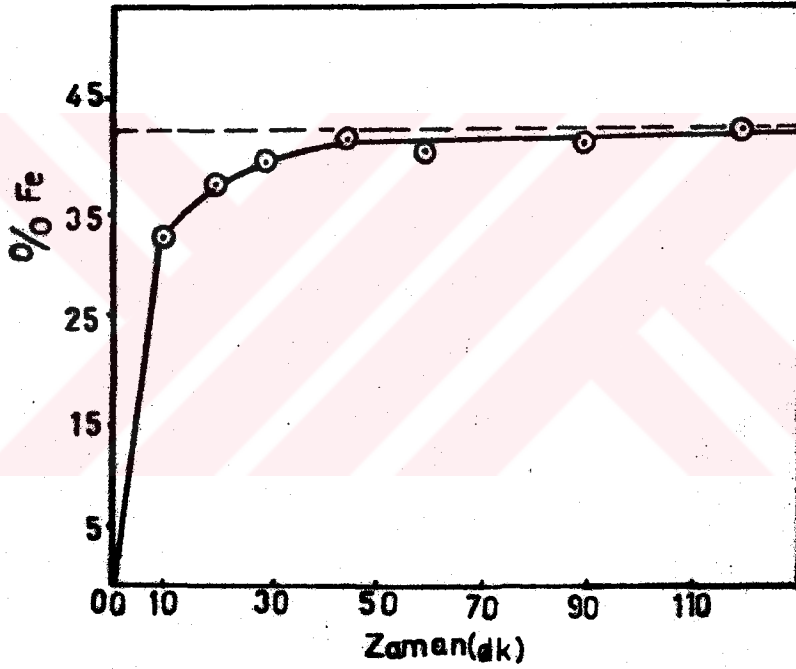


Şekil 3. Göl sedimentinde (—) ultrasonik uyarılı Fe özütlenme veriminin zamanla değişimi ve (---) geleneksel yöntemde 5 saatte ulaşılan verim. Bağıl standart sapma ($n = 10$ için) ultrasonik yöntemde % 8.73 tür.

Bu verilerin ışığında, ultrasonik uyarılı özütlenme yöntemi ile 30 dk lık etkileştirme süresinin yeterli olduğu sonucundan sonraki analizlerde bu özütlenme süresi

uygulanmıştır. Fe için bağıl standart sapma ($n=10$ için) ultrasonik yöntemde % 8.73 tür.

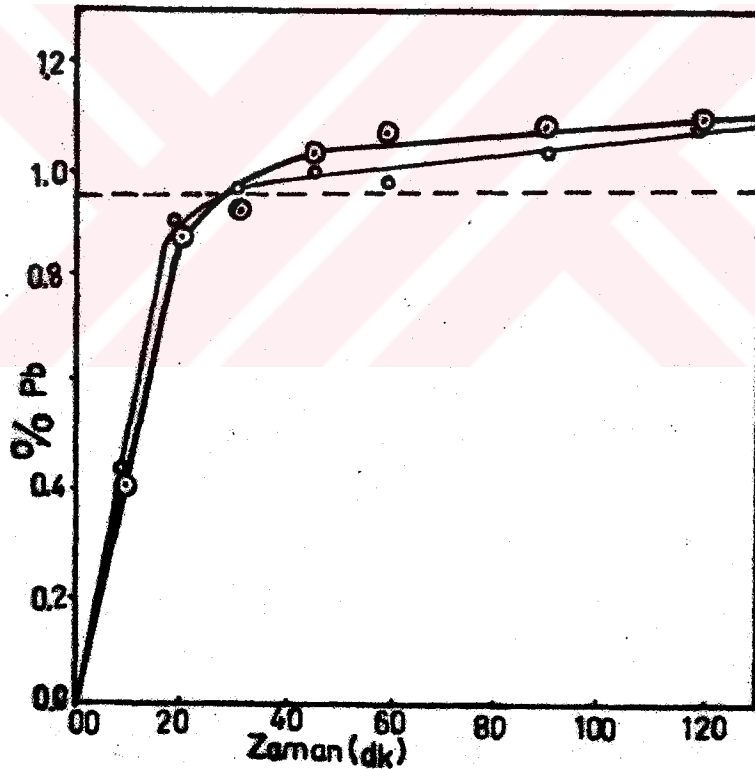
c) Kalkopirit'ten ultrasonik uyarılı Fe özütleme hızı ve ulaşılan özütleme verimi Şekil 4 te verilmiştir. Aynı şekilde bu örnek için standart çözme yönteminde 5 saatte ulaşılan kazanım oranı gösterilmiştir. İlk 45 dk dan sonra çözünmenin zamanla değişmediği görülmektedir



Şekil 4. Kalkopirit'te (—) ultrasonik uyarılı Fe özütleme veriminin zamanla değişimi ve (---) geleneksel yöntemle 5 saatte ulaşılan verim. Bağıl standart sapma ($n=10$ için) ultrasonik yöntemde % 11.94 tür.

Ultrasonik özütleme yönteminin yinelenebilirliği bağıl standart sapma olarak 11.94 tür. Bu teknikle Fe için geleneksel yöntemden % 7.2 daha az kazanım oranına ulaşılmıştır.

d) N-180 den ultrasonik uyarılı Pb özütleme hızı ve ulaşılan özütleme verimi Şekil 5 de verilmiştir. Burada iki ayrı uygulama yapılarak yinelenebilirliğinin bağıl standart sapmalar içinde olduğu görülmektedir. Aynı şekilde bu örnek için standart çözme yönteminde 5 saatte ulaşılan kazanım oranı gösterilmiştir. İlk 45 dk dan sonra önemli bir değişme göstermediği görülmektedir. Bu teknikle Pb için geleneksel yöntemle göre % 2.1 daha fazla kazanım oranına ulaşılmıştır.



Şekil 5. N-180 de (—) ultrasonik uyarılı Pb özütleme veriminin zamanla değişimi ve (---) geleneksel yöntemle 5 saat özütlemeye ulaşılan verim. Bağıl standart sapmalar (n=10 için) geleneksel yöntemde % 23.5 ve ultrasonik yöntemde 11.94 tür.

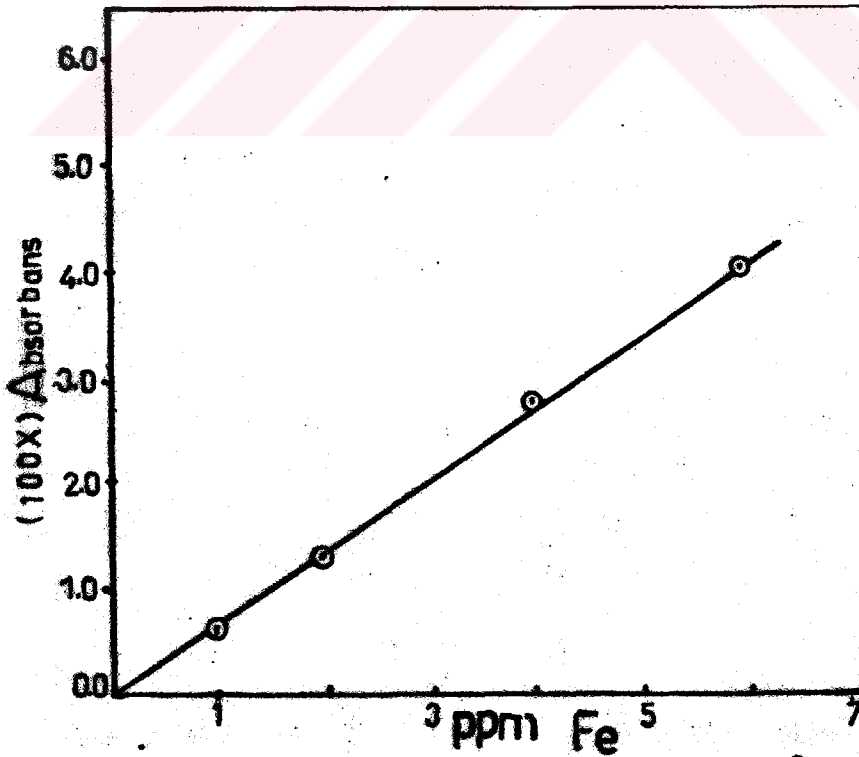
Pb için bağıl standart sapma (n=10 için) ultrasonik yöntemde 11.94 tür. Bu verilerin ışığında ultrasonik

uyarılı özütleme yönteminde 20 dk lık etkileştirme süresi verimi ile, 45 dk lık etkileştirme verimi bağlı standart sapma sınırı içinde kalmaktadır.

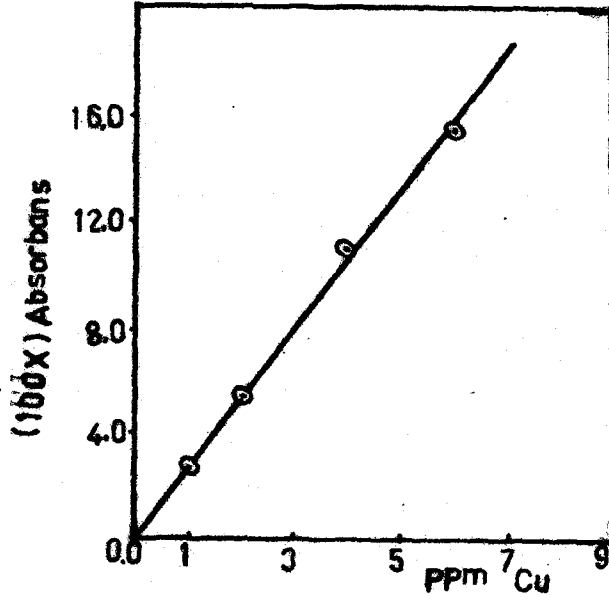
Bu sonuçtan, ultrasonik uyarılı özütleme yöntemi ile 20 dk lık etkileştirme süresinin yeterli olduğu kanısına varılarak, sonraki analizlerde bu özütleme süresi uygulanmıştır.

3.2. Nicel Analiz Bulguları

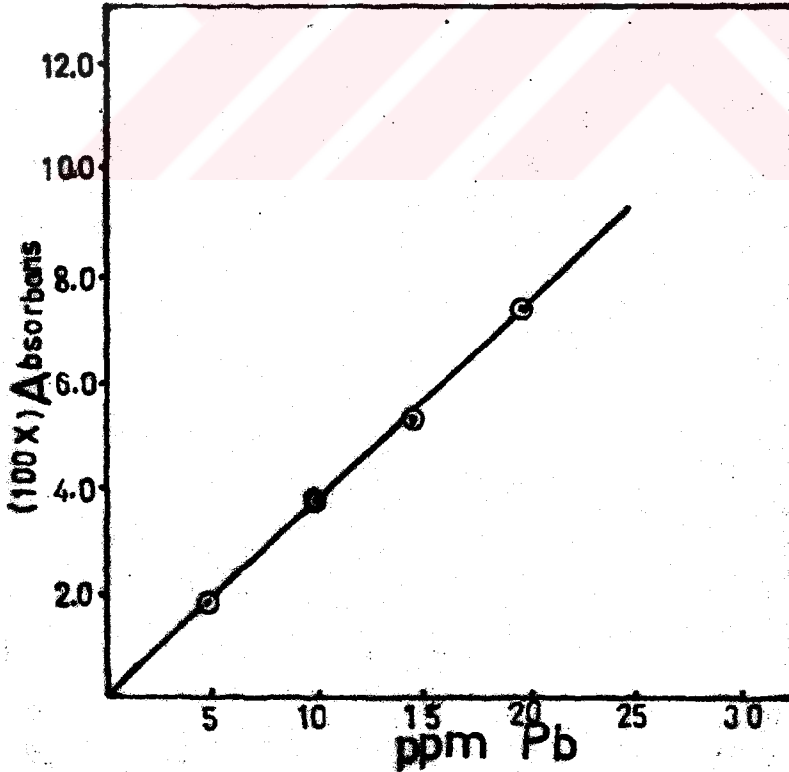
Irmak sedimenti, göl sedimenti, aşılı ırmak ve göl sedimenti, galanit, N-180, aşılı galanit ve N-180, NIES-2 ve HRM-2 örneklerinde nicel Fe, Cu, Pb ve Sr belirlemeleri FAAS'de Şekil 6, 7, 8 ve 9 daki çalışma eğrisi grafikleri yardımıyla yapılmıştır.



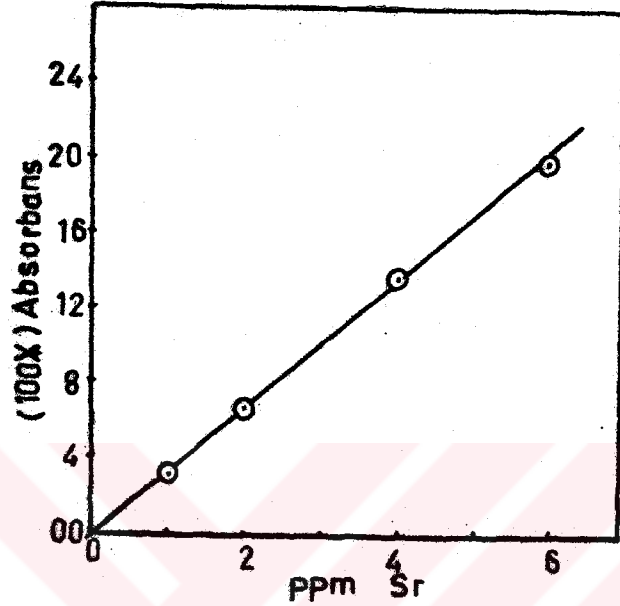
Şekil 6. FAAS'de Fe analizi çalışma eğrisi ($r^2 = 0.999417$;
 $y = -6.02 \times 10^{-4} + 6.838 \times 10^{-3} x$)



Şekil 7. FAAS'de Cu analizi çalışma eğrisi
 $(y = 3.407 \times 10^{-3} + 0.0256 X; r^2 = 0.9988)$



Şekil 8. FAAS'de Pb analizi çalışma eğrisi
 $(y = -1.5 \times 10^{-3} + 3.36 \times 10^{-3} X; r^2 = 0.99936)$



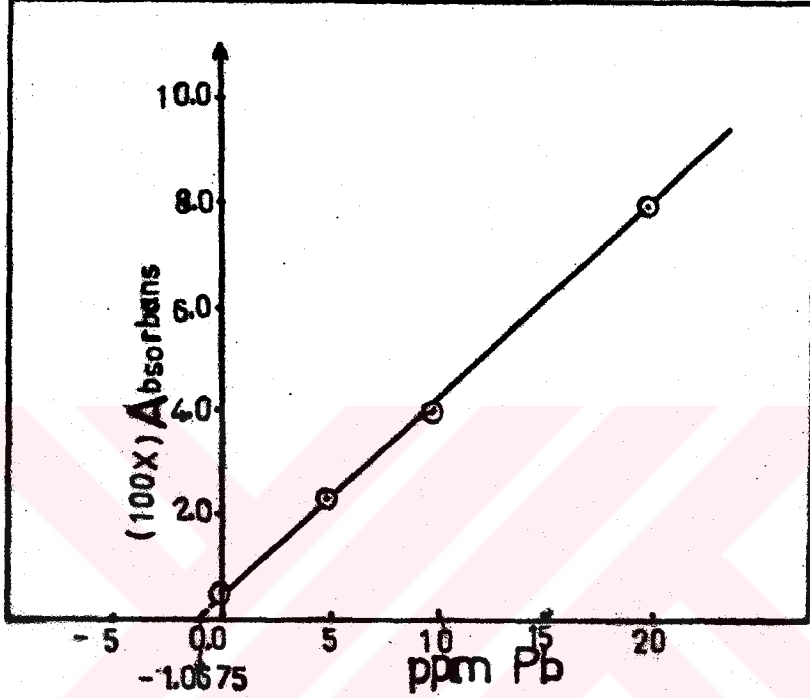
Şekil 9. FAAS'de Sr analizi çalışma eğrisi

$$(y = 1.356 \times 10^{-4} + 0.033 X; r^2 = 0.9997)$$

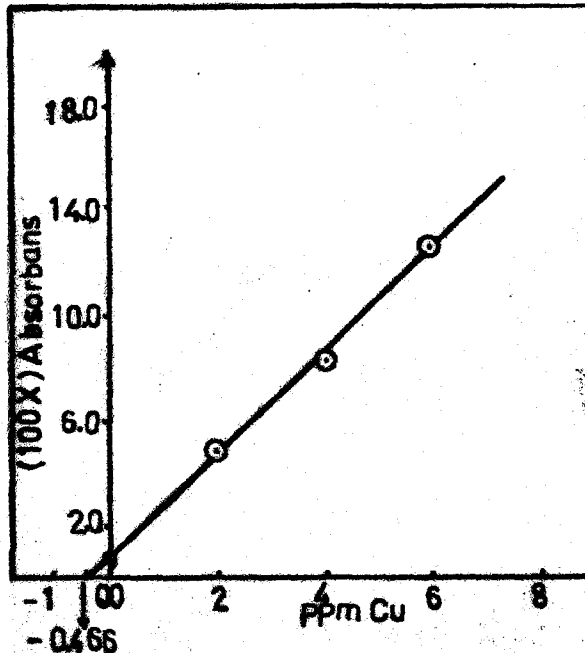
İrmak sedimenti, göl sedimenti, NIES - 2 ve N - 180 örneklerinde Cu belirlemesi, model sediment örneklerinde Fe belirlemesi, göl sedimenti, NIES - 2, HRM - 2 ve kalkopirit örneklerinde Pb belirlemesi FAAS'de standart ekleme yöntemiyle yapılmıştır. Şekil 10 ve 11 de birer örnek verilmiştir.

Genelde FAAS ile analizde, ayar eğrisi ile standart ekleme yöntemi ile elde edilen eğrinin eğimleri aynı ise analiz ayar eğrisi ile yapılabilir. İki eğrinin eğimleri farklı ise, bu durumda matriks etkisi vardır ve kesinlikle standart ekleme yöntemi uygulanmalıdır (22). Yapılan analizlerde bu örneklere uygulanan standart ekleme yöntemi

eğrisiyle, çalışma eğrisi eğilimlerinin az bir sapma ile aynı olması, söz konusu örneklerde zemin sinyallerinin boş deneme ile giderildiği ve zemin sinyallerinin dikkate değer ölçüde olmadığını göstermektedir.



Şekil 10. HRM - 2 için FAAS'de Pb belirleme standart ekleme yöntemi ($y=3.25 \times 10^{-3} + 3.85 \times 10^{-3} X$; $r^2=0.9997$)



Şekil 11. NIES - 2 için FAAS'de Cu belirleme standart ekleme yöntemi ($y=9.1 \times 10^{-3} + 0.01955 X$; $r^2=0.9989$)

3.3. Sediment ve Filiz Örnekleri İçin Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması

İncelenen sediment ve filiz örneklerinin uygulanan çözme teknikleriyle elde edilen veriler Çizelge 3 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Belirleme yöntemleri için 48 ölçüme dayanan (S— σ) toplanmış standart sapmalardan hesaplanan % 95 güven aralıkları çizelgede verilmiştir.

Pb belirlenmesinde çözme tekniğine bağlı olmaksızın a çözücüsünün daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Yine Pb için geleneksel çözme yönteminin verimine ultrasonik etkili çekme tekniği ile ulaşılammıştır. Bunun nedeni ultrasonik uyarılı çekme deneyinde 20 dk lık sürenin yetersiz olmasıdır (Şekil 4).

Cu belirlemesinde de a çözücüsünün çözme tekniğine bağlı olmaksızın biraz daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Geleneksel yöntemin verimine 20 dk ultrasonik uyarılı çözme verimi yaklaşık olarak ulaşmaktadır. Bazı örneklerde Cu belirlemesi FAAS'de tanıma sınırı değerlerinde belirlenmiştir.

Fe belirlemesinde b çözücüsünün her iki teknikte de etkili olduğu anlaşılmaktadır. Geleneksel yöntem verimine ultrasonik uyarılı çözmede 20 dk da ulaşılammıştır. Fakat ultrasonik uyarılı çözme verimi geleneksel yöntem verimine çok yakındır.

Çizelge 3. Irmak ve göl sedimenti, kalkopirit, N-180 ve galanit örneklerinin farklı çözücü ve yöntemlerdeki geri kazanım verileri

ÖRNEK	% M E T A L				
	ULTRASONİK UYARILI ÇEKME		GELENEKSEL ÇÖZÜNDÜRME İŞLEMLERİ		
	HNO ₃ : HCl (4:1)	HNO ₃ : HF : HClO ₄ (12:4:4)	HNO ₃ : HCl (4:1)	HNO ₃ : HF : HClO ₄ (12:4:4)	
Irmak Sedimenti	Pb	0.098 ± 0.007	0.044 ± 0.003	0.127 ± 0.009	0.092 ± 0.007
	Cu	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001
	Fe	1.470 ± 0.080	1.520 ± 0.083	1.460 ± 0.080	1.650 ± 0.090
	Sr	1.710 ± 0.570	-----	1.480 ± 0.390	-----
Göl Sedimen.	Pb	0.032 ± 0.002	0.022 ± 0.002	0.037 ± 0.003	0.028 ± 0.002
	Cu	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.010 ± 0.001
	Fe	3.100 ± 0.170	3.350 ± 0.180	3.210 ± 0.180	3.530 ± 0.190
N-180	Pb	0.930 ± 0.070	0.650 ± 0.049	0.940 ± 0.070	0.890 ± 0.067
	Cu	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.005 ± 0.001
	Fe	0.068 ± 0.005	0.066 ± 0.005	0.072 ± 0.005	0.085 ± 0.006
Galanit	Pb	8.950 ± 0.670	8.170 ± 0.610	10.680 ± 0.800	9.770 ± 0.730
	Cu	0.186 ± 0.013	0.130 ± 0.009	0.195 ± 0.014	0.190 ± 0.014
	Fe	2.100 ± 0.160	2.200 ± 0.160	1.950 ± 0.140	2.350 ± 0.180
Kalkopirit	Pb	0.039 ± 0.003	0.024 ± 0.002	0.038 ± 0.003	0.030 ± 0.002
	Cu	0.990 ± 0.070	0.750 ± 0.050	1.130 ± 0.082	0.920 ± 0.070
	Fe	38.900 ± 2.910	40.200 ± 3.000	42.500 ± 3.180	45.500 ± 3.400

Çizelge 4. Aşılı sediment, aşılı filiz ve model sediment standart örneklerinde geri kazanım verileri
([§]Karma (Fe, Pb ve Cu içeren) aşılı örnek)

ÖRNEK ADI	Cu				Pb				Fe			
	Özgün Değer (mg)	Eklenen Miktar (mg)	Bulunan Sonuç (mg)	% Geri Kazanım	Özgün Değer (mg)	Eklenen Miktar (mg)	Bulunan Sonuç (mg)	% Geri Kazanım	Özgün Değer (mg)	Eklenen Miktar (mg)	Bulunan Sonuç (mg)	% Geri Kazanım
Galanit [§]	0.95 ± 0.07	4.00	5.11 ± 0.37	103.23	55.00 ± 4.10	5.00	56.00 ± 4.2	93.30	10.00 ± 0.75	2.00	12.32 ± 0.92	102.67
Galanit	0.95 ± 0.07	4.00	4.72 ± 0.34	95.35	-----	--	-----	---	10.00 ± 0.75	4.00	13.35 ± 1.00	95.35
Göl Sed. [§]	0.048 ± 0.003	4.00	3.90 ± 0.28	96.46	0.16 ± 0.01	1.00	1.04 ± 0.08	89.65	14.00 ± 0.77	2.00	16.67 ± 0.95	91.68
Göl Sed.	-----	--	-----	---	-----	--	-----	---	14.00 ± 0.77	4.00	19.10 ± 1.04	106.11
Irmak Sed.	-----	--	-----	---	0.50 ± 0.04	1.00	1.37 ± 0.10	91.33	-----	--	-----	---
N - 180	-----	--	-----	---	3.50 ± 0.26	2.50	5.64 ± 0.42	94.00	-----	--	-----	---
Model Sed. [§]	-----	4.00	4.11 ± 0.30	102.75	-----	1.00	0.94 ± 0.07	94.00	-----	2.00	1.86 ± 0.10	93.00
Model Sed.	-----	8.00	7.74 ± 0.56	96.75	-----	2.50	2.36 ± 0.18	94.40	-----	4.00	4.06 ± 0.22	101.50

3.4. Özel Standart Örneklerde Geri Kazanım

İncelenen aşılı sediment, aşılı filiz ve model sediment örneklerinin a çözücüsüyle ultrasonik etkili çekme verileri Çizelge 4 te verilmiştir. Aşılı örneklerde Cu geri kazanım oranı (% 98) Pb ve Fe'e göre daha iyidir. Fe'in geri kazanım oranı ise, % 91, 93, 95, 102, 106 gibi farklı değerlere sahiptir. Bu dalgalanmanın titrimetrik belirleme yönteminden ileri geldiği söylenebilir. Pb'un geri kazanım oranı (% 92.5) Cu ve Fe'e göre daha düşük bulunmuştur.

Bu sonuçlardan aşılı örneklerde Fe, Cu ve Pb belirlenmesi ultrasonik etkili çekme yöntemi ile başarılı bir şekilde yapılabildiği söylenebilir. Çünkü aşılana metal-ler doğal sediment, filiz ve model sedimentlere zayıf adsorbsiyon bağları ile bağlandıklarından ultrasonik etki ile özüte alınması sağlanmaktadır. Bazı farklı sonuçların çıkması; özgün değerdeki değişkenlik ve aşılama hatalarından olabilir. Pb değerinin düşük çıkmasının bir başka nedeni, Pb'un FAAS analizinde halojenler ile PbX_2 şeklinde bileşikleri oluşturarak atomizasyon öncesi kaybı olabilir. Çözeltide Cl^- iyonu varsa 217 nm dalga boyu kullanılmalıdır. Cl^- 'li ortamda 217 nm de bekgraund absorpsiyonu daha düşüktür. NO_3^- matriksi ortamında Pb'un atomizasyonu maksimum absorpsiyonu 1200 - 2000 °C arasında az bir farkla değişmektedir (23).

Karma aşılı örnek ile tek metal aşılı örneklerde geri kazanım oranı fazla bir farklılık göstermemiştir. Ultrasonik uyarmanın her iki örnek grubu için benzer etkiler yapması beklenir.

Çizelge 5. NIES - 2 ve HRM - 2 referans standart örneklerinde ultrasonik uyarı geri kazanım verileri

METAL	NIES - 2			HRM - 2		
	Sertifika Değeri % Metal	Bulunan % Metal	% Geri Kazanım	Sertifika Değeri % Metal	Bulunan % Metal	% Geri Kazanım
Cu	0.0210 ± 0.0012	0.022 ± 0.002	105 ± 11.1	0.060	0.054 ± 0.004	90 ± 7.4
Pb	0.0105 ± 0.0006	0.009 ± 0.001	89 ± 12.2	0.057	0.051 ± 0.004	89 ± 8.2
Fe	6.5300 ± 0.3500	5.900 ± 0.320	90 ± 8.4	5.400	5.030 ± 0.380	93 ± 7.8

Çizelge 6. NIES - 2 ve HRM - 2 referans standart örneklerinde geleneksel özütleme geri kazanım verileri

METAL	NIES - 2			HRM - 2		
	Sertifika Değeri % Metal	Bulunan % Metal	% Geri Kazanım	Sertifika Değeri % Metal	Bulunan % Metal	% Geri Kazanım
Cu	0.0210 ± 0.0012	0.023 ± 0.002	109 ± 10.4	0.060	0.0575 ± 0.004	96 ± 6.9
Pb	0.0105 ± 0.0006	0.010 ± 0.001	93 ± 11.2	0.057	0.0539 ± 0.004	95 ± 7.4
Fe	6.5300 ± 0.3500	6.390 ± 0.350	98 ± 7.6	5.400	5.2360 ± 0.390	97 ± 7.4

3.5. Referans Standart Örneklerde Geri Kazanım

NIES - 2 ve HRM - 2 referans standart örneklerinde ultrasonik uyarılı geri kazanım verileri Çizelge 5 de geleneksel özütleme geri kazanım verileri Çizelge 6 da verilmiştir.

Cu ve Pb için ultrasonik uyarılı çekme ve geleneksel çözme deneyleri a çözücüsü ile yapılmış, Fe için ise b çözücüsü kullanılmıştır. Pb ve Fe için geleneksel çözme yönteminin geri kazanım oranına (Pb için % 94, Fe için % 97) ultrasonik etkili çekme tekniği (Pb için % 89, Fe için % 91) ile ulaşılammıştır. Cu için HRM - 2 örneğinde de geleneksel çözme yöntemi ile ulaşılan geri kazanım oranına (% 96) ultrasonik etkili çekme yöntemi (% 90) ile ulaşılammıştır. NIES - 2 örneğinde ise % 104 - 109 gibi fazla geri kazanım değerleri bulunmuştur.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kimyasal analizde ulaşılan ileri teknoloji ve otomasyon, analizin çözündürme adımına yansımamıştır. Öte yandan katının doğrudan analizi uygulamalarının şimdiki ve yakın gelecekteki durumu ancak çok sınırlı ve özel alanlarda uygulanabilir olması, çözündürme adımının analizde varlığını ve önemini koruyacağını göstermektedir. Çözündürme adımının tek sorunu teknolojik gerilik ve otomasyona uyumsuzluğu da değildir. Analizin sonucu üzerinde etkisi bakımından son derece önemli olan çözündürme adımı, örnek matrisine şiddetle bağlıdır. Bu, karşılaşılan her analitik probleme özgül yaklaşımlar yapılması zorunluluğunu getirmektedir.

Çözündürme adımında, bir analitin mutlak olarak çözüme alınması temel amaçtır. Ancak bu, aynı zamanda ideal bir durumdur. Her ideal durumda olduğu gibi burada da kesin gerçekleştirme olanaklı değildir, ideal hedefe en iyi yaklaşımları yapma çabaları vardır. Öte yandan analizde seçilecek yöntem ve uygulanacak işlem dizisi için bir en uygunlaştırma (optimizasyon) sorunu her zaman vardır. Bu konuda yol gösterici sorulardan biri şudur: Analizde istenen güven derecesi nedir? bazı işlemlerin ihmalıyla donanım fiyatını düşürmek ve analiz süresini çabuklaştırmak olanağı var mıdır? Sorunun yanıtı analitik probleme bağlıdır. Bununla birlikte herhangi bir analitik problem ve laboratuvar için optimize edilmiş seçenek işlemler dizisine her zaman gereksinim vardır. Bu gereksinim,

değınilen nedenlerden dolayı çözündürme adımı için daha ağırlıklı olarak vardır. Bu tezin sonuçları bu çerçevede değerlendirilmelidir.

Zor çözünen iki örnek tipi için yeni bir çözündürme yaklaşımı, bu çalışmanın çatısını oluşturmaktadır:

1) Çevre açısından çok önemli olan su sistemlerinin önemli bir göstergesi olan sediment örneklerinin eser element belirlenmesi için çözümlenmesi ve 2) madencilik bakımından bazı filizlerin ana, ikincil ve eser bileşenler için çözümlenmesi sorunlarına ultrasonik uyarılı çekme (leaching) tekniğinin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bir ırmak ve bir göl sedimentinden Pb, Cu, Fe ve ayrıca üzerinde bir Sr madeni zenginleştirme kuruluğu bulunan ırmak sedimentinden Sr özütlenmiştir. Çizelge 3 teki verilerin incelenmesi; özütleme veriminin analit elemente, seçilen çözücüye ve örneğeye bağılı olduğunu göstermektedir.

Irmak sedimentinden kurşunun çekilmesinde çözücü a, çözücü b'den daha yüksek kazanım oranı vermiştir. Filiz örnekleri için de genel olarak benzer bir davranış görülmüştür. Irmak sedimenti ve galanit örneklerinin çözücü a ile ultrasonik uyarılı çekme yöntemlerinde geleneksel yöntem verimine ulaşılammıştır. Aynı durum ırmak sedimenti, N-180 ve galanitin çözücü b ile işleminde de gözlenmiştir. Göl sedimenti ve kalkopiritin Pb için çözümlenmesi

rilmesinde iki çözme tekniği arasında anlamlı farklılıklar yoktur.

Ultrasonik uyarılı çekme tekniğinin, geleneksel teknikten düşük verim göstermesi sorununun, etkileşim süresi uzatılarak aşılabileceği özütleme hızı eğrilerinin incelenmesinden anlaşılabilir. Şekil 1, 2, 3, 4 ve 5 incelendiğinde, ultrasonik uyarılı özütlemede, özütleme hızının üstel bir değişim sergilediği görülmektedir. Aynı eğilim geleneksel çözme tekniklerinde de vardır (3). Süre olarak bu hız eğrilerinin plate bölgesine karşı gelen bir zaman seçiminin kazanım oranlarını birazcık daha iyileştirdiği şekillerin incelenmesinden anlaşılabilir. Ama her iki teknikte de sürenin uzatılması hem işlemin tekrarlanabilirliğini iyileştirmekte hem de örneği ve analite bağlı farklı davranışları üniform hale getirmektedir. Bunun açık kanıtları, çözücü b ile ırmak sedimenti, N-180 ve galanit örneklerinden Pb çekme uygulamalarında görülmektedir. Bunlara karşın kullanılan ultrasonik banyonun en çok 30 dk'lık süreye ayarlanabilmesinin yarattığı uygulama zorlukları ve uzun süreli çalıştırmalardan kaçınılması konusundaki üretici firma önerisi nedenleriyle bu denemeler 20 dk ile sınırlanmıştır. Bu sürenin 30 - 40 dk'ya uzatılmasını sağlayacak bir donanımın sağlanması ve uygulanmasıyla bu sorunun çözüleceği yine ultrasonik hız grafiklerinden görülebilir.

ırmak, göl sedimentleri ve N-180 örneklerinden Cu özütlenmesi uygulamalarında, Cu belirleme yönteminin (FAAS)

seçme sınırına yakın derişimlerde belirleme yapılmıştır. Sonuçların güvenilirliği açısından böyle bir derişim aralığında çalışılmasının sakıncaları vardır. Ancak tezin ana hedefleri bakımından zenginleştirme uygulamaları yapılmamıştır. Bu nedenle Cu için çözme teknikleri ve çözücülerinin değerlendirilmesinde anlamlı farklılıklar göstermeyen bu örnekler dışarıda tutulmalıdır.

Galanit ve kalkopiritlerin bakır özütlenmesinde çözücü a daha etkindir. Bir diğer önemli sonuç 20 dk lık ultrasonik etkileşim burada da yetersiz kalmıştır. Pb için yapılan tartışma Cu için de geçerlidir.

Öteki elementlerin tersine Fe'in çözülmesinde her iki teknik için de çözücü b etkindir. Burada da ultrasonik özütleme süresinin bir kat artırılmasının, verimi geleneksel yöntemin verimine ulaştıracağı ve sonuçları örnek ve analit özgüllüğünden kurtaracağı anlaşılmaktadır.

Uygulanan çözme teknikleri ve koşullarının etkinliği ve doğruluğu aşılannmış örnek ve model örnekler üzerinde denenmiştir. Aşılannmış örneklerin analit elementin örnekteki bağlanma biçimini yansıtmak; model örneklerin ise hem bağlanma hem de matriks açılarından doğal örnek davranışlarını temsilinin tartışmalı olduğu açıktır. Yine de böylesi çalışmalarda böyle karşılaştırmaların yol göstericiliği kabul edilen bir olgudur. Aşılannmış örneklerden analit elementlerin geri kazanımları sırayla; Pb için % 89.65-94.40, Fe için % 91.68-106.11 ve Cu için % 95.35 - 103.23 olmuştur ve benzer çalışmalarda elde edilen değerler aralığındadır.

Ultrasonik uyarılı çekme tekniğinin doğruluğu, bir sertifikalı göl sediment standardı, NIES - 2 ve filiz standardı HRM - 2 üzerinde yapılan çalışmalarla kontrol edilmiştir. Yalnızca sediment örneğinde bakır % 4 pozitif hata gösterirken; sedimentte kurşun - % 10.5, filizde kurşun - % 11.5; filizde bakır - % 10; sedimentte demir - % 8.6 ve filizde demir - % 6.8 hata göstermektedir. Aynı eğilim geleneksel çözme yönteminde daha küçük boyutlu olmak üzere vardır: Geleneksel yöntem sedimentte bakır için + % 9.5 hatalyken; sedimentte kurşun - % 7.7, filizde kurşun - % 5.5; filizde bakır - % 4; sedimentte demir - % 2.2 ve filizde demir - % 3 hatalar göstermiştir. Sedimentte bakır için geleneksel yöntemde daha büyük boyutta (% 9.5) görülen pozitif sistematik hatanın kaynağı bu çalışma kapsamında araştırılmamıştır.

Yukarıda tartışıldığı gibi eğer ultrasonik uyarılı özütleme yönteminde süre 40 dk ya uzatılırsa, yöntemin doğruluğu geleneksel yöntemle karşılaştırılabilir olacaktır. Ayrıca elde edilen bu doğruluk derecesi, geliştirilen yöntemin bu alanlarda kabul edilebilir bir seçenek olacağını göstermektedir. Öte yandan yöntem, geleneksel yönteme göre bu çalışmada uygulanan biçimiyle 15 kat (5 saate karşı 20 dk); yapılması gereken düzenlemeye göre 7.5 kat (5 saate karşı 40 dk) hızlıdır. Zararlı buharlara maruz kalma ve enerji açısından da aynı ölçüde olumluluklar göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

1. SKOOG, D.A. and WEST, D.M. Fundamentals of Anal. Chem. 1982, 624 - 632.
2. BORMAN, S.A. Anal. Chem. 1986, 58, 1424 - A.
3. MAHAN, K.I., FODERARO, T.A., GARZA, T.L., MARTINEZ, R.M., MARONEY, M., TRIVISONNO, M.R. and WILGING, M.E. Anal. Chem. 1987, 59, 938 - 45.
4. OKAMOTO, K. and FUWA, K. Anal. Chem. 1984, 56, 1758-60.
5. BORMAN, S.A. Anal. Chem. 1988, 60, 715 - A.
6. KINGSTON, H.M. and JASSIE, L.B. Anal. Chem, 1986, 58, 2534 - 41.
7. ÖZKAN, T. Mikrodalga, 1983, 429 - 36.
8. LAMOTHE, P.J., FRIES, T.L., CONSUL, J.J. Anal. Chem. 1986, 58, 1881 - 86.
9. FISCHER, L.B. Anal. Chem. 1986, 58, 261 - 63.
10. NADKARNI, R.A. Anal. Chem. 1984, 56, 2233 - 37.
11. ALBEN, T.K. and KACZMARCZYK, H.J. Anal. Chem. 1986, 58, 1817 - 22.
12. GRIMALT, J., MORFIL, C., ALBAGES, J., INTERN, J. Environ. Anal. Chem. 1984, 18, 183 - 94.
13. GRIEST, H.W., YEATTS, B.L.B. and CATON, J.E. Anal. Chem, 1980, 52, 201 - 3.
14. PANDEY, A.D., MALLICK, K. and PANDEY, P.C. Proc. Int. Congr. Phosphorus Compd. 1980, 2 nd. 463 - 72.

15. BOVDJOUK, P. Journal of Chem Educ. 1986, 63 (5), 427 - 29.
16. TESSIER, A., CAMPBELL, P. and BISSON, M. Anal. Chem. 1979, 844.
17. AKÇAY, M., ELİK, A., SAVAŞCI, Ş. KİM - 88 Simpozyumu, 1988, Ankara, 52 - 53.
18. AKÇAY, M., ELİK, A., SAVAŞCI, Ş. Analyst, 1989, 114 (9), 1079 - 82.
19. GÜNER, Z. Tıplar İçin Fizik I - II, 4. baskı, 1984.
20. SEHGAL, C., SUTHERLEND, R.G. and VERRAL, R.E. J. Phys. Chem. 1980, 84, 396.
21. GÜNDÜZ, T. Kantitatif Analiz Ders Kitabı, 1975, Ankara.
22. International Laboratory, 1986 October, Page 46 - 50.
23. SLAVIN, W., MANNING, D.C. Anal. Chem. 51 (2), 1979.