

T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KURŞUNUN AMBERLİTE CG-120'DE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE YARIKLI KUVAR
BORULU ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ
İLE TAYİNİ

Merve DUMAN

Danışman
Doç. Dr. Yasin ARSLAN

Temmuz, 2015

BURDUR

**KURŞUNUN AMBERLİTE CG-120'DE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE YARIKLI KUVARS
BORULU ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Merve DUMAN

**Danışman:
Doç.Dr.Yasin ARSLAN**

Temmuz, 2015

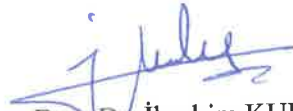
BURDUR



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

MERVE DUMAN tarafından YRD. DOÇ. DR. YASİN ARSLAN yönetiminde hazırlanan “KURŞUNUN AMBERLİTE CG-120’DE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE YARIKLI KUVARS BORULU ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi 09/01/2015


Doç. Dr. İbrahim KULA

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

Başkan



Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Yasin ARSLAN

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Jüri Üyesi

ONAY

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve Sayılı kararı ile kabul edilmiştir

Doç. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve tayini	3
1.1.1. Eser elementler	3
1.1.1.1. Kurşun	4
1.1.2. Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi	5
1.1.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi	8
1.1.2.2. Elektroliz ile biriktirme yöntemi	9
1.1.2.3. Uçuculaştırma yöntemi	9
1.1.2.4. İyon değiştirme yöntemi	10
1.1.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi	11
1.1.2.6. Flotasyon yöntemi	13
1.1.2.7. Katı faz özütleme yöntemi	13
1.1.2.7.1. Kolon tekniği	18
1.1.2.7.2. Çalkalama tekniği	19
1.1.2.7.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği	19
1.1.3. Zenginleştirme yöntemlerindeki sınırlamalar	20
1.1.3.1. Kirlilik	20
1.1.3.2. Basitlik ve hız	20
1.1.3.3. Eser element kaybı	20
1.1.3.4. Örnek miktarı	20
1.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi	21
1.2.1. Tarihçe	21
1.2.2. Temel kurallar	21
1.2.3. Absorpsiyon hatlarının seçimi ve genişliği	25
1.2.3.1. Doğal genişleme	25
1.2.3.2. Doppler genişlemesi	27
1.2.3.3. Basınç (lorenz) genişlemesi	28
1.2.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometre	28
1.2.4.1. Işın kaynakları	31
1.2.4.1.1. Oyuk katot lambası	32
1.2.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambası	34
1.2.4.1.3. Buhar boşalım lambası	35
1.2.4.1.4. Yüksek ışımalı lambalar	35
1.2.4.1.5. Sürekli ışın kaynakları	35
1.2.4.2. Atomlaştırıcılar	36
1.2.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar	36
1.2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar	40

1.2.4.3. Monokromatör	41
1.2.4.4. Dedektör	42
1.2.5. Atomik absorpsiyon spektrofotometrede girişimler	42
1.2.5.1. Fiziksel girişimler	43
1.2.5.2. Kimyasal girişimler	44
1.2.5.3. İyonlaşma girişimi	44
1.2.5.4. Spektral girişimler	45
1.2.5.5. Zemin girişimi	45
1.2.6. AAS yöntemi ile kantitatif tayin	46
1.2.6.1. Kalibrasyon yöntemi	46
1.2.6.2. Standart katma yöntemi	47
1.2.7. Yarıkli kuvars boru (YKB)	49
1.2.8. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler	49
1.2.8.1. Duyarlılık	49
1.2.8.2. Doğruluk	49
1.2.8.3. Kesinlik	50
1.2.8.4. Gözlenebilme sınırı	51
1.2.8.5. Tayin sınırı	52
1.3. Bu çalışma ile ilgili önceden yapılan benzer çalışmalar	60
2. MATERYAL ve YÖNTEM	60
2.1. Cihaz ve malzemeler	60
2.1.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometre	61
2.1.2. pH metre	61
2.1.3. Etüv	61
2.1.4. Damıtık deiyonize su cihazı	61
2.1.5. Adsorpsiyon kolonu	62
2.1.5.1. Adsorpsiyonun kolonun hazırlanması	62
2.2. Reaktif çözeltiler ve hazırlanmaları	62
2.2.1. Amberlite CG-120	63
2.2.2. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.3. Kurşun stok çözeltisi, 50 mg/L'lik	63
2.2.4. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.5. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.6. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.7. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.8. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	63
2.2.9. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	64
2.2.10. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	64
2.2.11. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	64
2.2.12. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	64
2.2.13. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	64
2.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 M	64
2.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 2,0 M	64
2.2.16. Hidroklorik asit çözeltisi, 4,0 M	65
2.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 M	65
2.2.18. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 M	65
2.2.19. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 M	65
2.2.20. Nitrik asit çözeltisi, 2,0 M	65
2.2.21. Nitrik asit çözeltisi, 3,0 M	65
2.2.22. Nitrik asit çözeltisi, 4,0 M	65

2.2.23. Perklorik asit çözeltisi, 2,0 M	65
2.2.24. Saf etanol	65
2.2.25. Model çözelti	66
2.3. Deneyin yapılışı ve hesaplama yöntemleri	66
2.4. Deneyler ve sonuçlar	66
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	69
3.1. Kurşunun zenginleştirilmesi	69
3.1.1. pH'ın kurşunun geri kazanma verimine etkisi	69
3.1.2. Geri alma çözeltisinin kurşunun Geri kazanma verimine etkisi	70
3.1.3. Geri alma çözeltisinin derişimi ve hacmi	71
3.1.4. Örnek çözeltisi akış hızının kurşunun geri kazanma verimine etkisi	73
3.1.5. Geri alma çözeltisi akış hızının kurşunun geri kazanma verimine etkisi	74
3.1.6. Adsorban miktarının kurşunun geri kazanma verimine etkisi	75
3.1.7. Örnek çözeltisi hacminin kurşunun geri kazanma verimine etkisi	76
3.1.8. Diğer iyonların kurşunun geri kazanma verimine etkisi	78
3.2. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile kurşun için optimizasyonlar	80
3.2.1. Asetilen akış hızı kurşun için optimizasyonu	80
3.2.2. Alev başlığı yüksekliğinin kurşun için optimizasyonu	81
3.2.3. AAS ile kurşun için kalibrasyon grafiği	81
3.3. Yarıkli kuvars boru ile AAS'de kurşun tayini	83
3.3.1. Asetilen akış hızının kurşun için optimizasyonu	83
3.3.2. Yarıkli kuvars borunun bek alev başlığından yüksekliğinin kurşun için optimizasyonu	84
3.3.3. Yarıkli kuvars borunun AAS'de kurşun için kalibrasyon grafiği	84
3.4. Kurşun için çalışma şartları	86
3.5. Kurşun iyonu için yöntemin kesinliği	86
3.6. Kurşun iyonu için iki basamakli zenginleştirme yöntemi kullanılarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)	87
3.7. Gerçek örneklerde kurşun tayini	88
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
5. KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	97

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Kurşunun Amberlite CG-120'de Zenginleştirilmesi ve Yarıkli Kuvars Borulu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini

Merve DUMAN
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışmada eser miktardaki Pb(II) iyonu Amberlite CG-120 dolgulu kolon kullanılarak zenginleştirildi ve yarıkli kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi (YKB-AAS) ile tayin edildi. Kolonda tutunan Pb(II) iyonu 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alındı. Geri kazanma verimine pH, geri alma çözeltileri, geri alma çözeltisi hacmi ve derişimi, örnek ve geri alma çözeltisi akış hızı, adsorban miktarı, örnek çözelti hacmi ve diğer iyonların etkileri araştırıldı. Yarıkli kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi için de en uygun şartlar belirlendi. En uygun şartlarda Pb(II) iyonun geri kazanma verimi %90 olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonu için gözlenebilme ve tayin sınır değerleri sırasıyla 0,23 ve 0,75 µg/L olarak bulundu. Zenginleştirme faktörü 600 kat olarak bulundu. Bu yöntem Türkiye'deki ticari doğal içme suyunda Pb(II) iyonunun tayini için başarılı bir şekilde uygulandı.

Anahtar Kelimeler : Amberlite CG-120, Eser element, Zenginleştirme, Yarıkli kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrometri(YKB-AAS)

Danışman: Doç.Dr. Yasin ARSLAN, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 216-YL-14 no'lu projeden desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Preconcentration and Determination of Lead Using Amberlite CG-120 and Slotted Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry

Merve DUMAN
Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Analytical Chemistry

In this study, a trace amount of Pb(II) ion is enriched using Amberlite CG-120 packed column and administered with slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry method (SQT-FAAS). Pb(II) ions adsorbed in the column was retrieved with 5 mL of 3 mol/L HNO₃ solution. The impact of pH, retrieval solutions, volume and concentration of retrieval solutions, sample and retrieval solution flow rate, adsorbent amount, volume of sample solution and other ions on retrieval efficiency was examined. The most suitable conditions for slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry method were determined. Under the most suitable conditions, retrieval efficiency of Pb(II) ion was found as %90. Detection and quantitation limits for Pb(II) ion were found in turn as 0,23 µg/L and 0,75 µg/L. Enrichment factor was found as 600. This method was successfully implemented for administrating Pb(II) ion into the commercial natural potable water in Turkey.

Keywords : Amberlite CG-120, Trace element, Enrichment, Slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry (SQT-FAAS)

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Yasin ARSLAN, Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry.

The present M.Sc. thesis was supported by BAP under the project no of 216-YL-14.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam süresince yardımını ve desteğini esirgemeyen; bana yön veren; daima yanımda olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasin ARSLAN'a;

Bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmama destek veren ve her zaman yanımda olan hocam Sayın Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e;

Çalışmam boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrencileri arkadaşlarım Bedrana BİTİRMİŞ ve Diğdem TRAK'a;

Çalışmam boyunca her zaman bana destek olan nişanlım Doğukan DİNÇ'e;

Hayatımın her anında yanımda olan, yaptığım bütün işlerde beni cesaretlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen canım ablam Meltem DUMAN'a, annem Filiz DUMAN'a ve babam Mecit DUMAN'a teşekkür ederim.

Merve DUMAN
BURDUR, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Birlikte çöktürme yöntemi	12
Şekil 1.2. Katı faz özütleme yöntemi basamakları	15
Şekil 1.3. Adsorpsiyon olayı	16
Şekil 1.4. Zeloit, kil, Amberlite CG-120, silika jeller, Amberlite XAD-16, aktif karbon	17
Şekil 1.5. Katı faz ekstraksiyonu kolonu	19
Şekil 1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre çalışma prensibi	29
Şekil 1.7. Atomik absorpsiyon spektrofotometre	29
Şekil 1.8. Atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile tayin edilebilen elementler ve dalga boyları	30
Şekil 1.9. Tek ve çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre	31
Şekil 1.10. Oyuk katot lambası	33
Şekil 1.11. Elektrotsuz boşalım lambası	35
Şekil 1.12. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler	37
Şekil 1.13. Bir alevin bölgeleri	38
Şekil 1.14. Yarıkli kuvars boru	47
Şekil 1.15. Yarıkli kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre	48
Şekil 1.16. Kalibrasyon grafiği çalışma aralıkları	51
Şekil 2.1. Kurşun zenginleştirilmesinde kullanılan cam kolon	62
Şekil 3.1. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine pH'nın etkisi	70
Şekil 3.2. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi	71
Şekil 3.3. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi (Geri alma çözeltisi hacmi = 10 mL)	72
Şekil 3.4. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi (Geri alma çözeltisi hacmi = 5 mL)	73
Şekil 3.5. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	74

Şekil 3.6. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi	75
Şekil 3.7. Adsorban miktarının kurşunun geri kazanma verimine etkisi	76
Şekil 3.8. Örnek çözelti hacminin kurşunun geri kazanma verimine etkisi	77
Şekil 3.9. AAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu	80
Şekil 3.10. AAS ile alev başlığı yüksekliği optimizasyonu	81
Şekil 3.11. AAS ile kalibrasyon grafiği	82
Şekil 3.12. Asetilen akış hızı optimizasyon grafiği	83
Şekil 3.13. YKB ile bek alev başlığı arasındaki yükseklik grafiği	84
Şekil 3.14. YKB-AAS kurşun için kalibrasyon grafiği	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Yanıcı-yakıcı gaz sıcaklıkları	39
Çizelge 2.1. AAS ile kurşun elementi için deneysel parametreler	60
Çizelge 2.2. YKB-AAS ile kurşun elementi için deneysel parametreler	61
Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı iyonların kurşunun geri kazanma verimine etkisi	79
Çizelge 3.2. AAS'de kurşun için bulunan LOD, LOQ ve C_0 değerleri	82
Çizelge 3.3. YKB-AAS'de kurşun için bulunan LOD, LOQ ve C_0 değerleri	85
Çizelge 3.4. Kurşun iyonu için çalışma şartları	86
Çizelge 3.5. Kurşun için yöntemin kesinliği	87
Çizelge 3.6. Kurşun elementi için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı	87
Çizelge 3.7. Ticari doğal içme suyu kurşun tayini	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

mL	Mililitre
mg	Miligram
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
µg	Mikrogram
ng	Nanogram
SQT	Yarıklı kuvars boru
YKB-AAS	Yarıklı kuvars boru - alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre
YKB	Yarıklı kuvars boru
AT	Atom tuzak
MIBK	Metil izobütütilketon
nm	Nanometre
OKL	Oyuk katot lamba
EDL	Elektrotsuz boşalım lambaları
HGGAS	Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometre
BSS	Bağıl standart sapma
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
C₀	Karakteristik derişim

1. GİRİŞ

Son yıllarda eser element tayinleri kimyanın önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Modern teknoloji ve hızlı sanayileşmeden dolayı çevreye yayılan eser elementler hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmaktadır (Soylak, 2009). Çevre sorunlarının giderek artması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Fizik, biyoloji, tıp, kalite kontrol ve ziraat bilimlerinde de eser element tayinleri büyük bir öneme sahiptir (Duran ve diğ., 2007).

Örnek içerisinde mg/L ve/veya daha düşük düzeyinde bulunan element derişimine eser element denilmektedir. Su, gıda ve çevre örneklerinde eser elementler düşük derişimlerde bulunurlar. Eser elementlerin, örnek içerisinde düşük derişimde olmaları ve ortamda bulunan farklı bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle doğru ve kesin tayinlerinin yapılması zordur. Bu zorlukların giderilmesi ve yeni tayin yöntemlerinin geliştirilmesi amacıyla tayin öncesi bazı ön işlemler ve aletli analiz yöntemlerinin geliştirilmesi konusunda birçok yeni çalışmalar yapılmaktadır (Kendüzler, 2003).

Eser element tayinlerinde alevli atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), atomik emisyon spektrometri (AES), yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrometri (YKB-AAS), yarıklı kuvars boru atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometri (YKB-AT-AAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS), hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (HGAAS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICPOES), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri (ICPMS) gibi analiz yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Jamshidi ve diğ., 2011). AAS basit, düşük kurulum ve kullanım maliyetine sahip olmasına rağmen elementlerin eser miktardaki tayinleri için yeteri kadar duyarlı değildir. AAS nin tayin sınırı mg/L düzeyinde iken bazı atom tuzakları kullanılarak tayin sınırı $\mu\text{g/L}$ 'ye ulaşabilmektedir. Tayin sınırını iyileştirmek için farklı atom tuzakları kullanılmaktadır (Titretir ve diğ., 2012; Ataman, 2008). Böylece örnek içerisinde daha düşük derişimlerde bulunan elementlerin tayinleri mümkün olmaktadır. Diğer taraftan, bu atom tuzak yöntemleri tayin öncesi yapılan ön işlemlerle kıyaslandığında daha fazla maliyet gerektirmektedir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler sırasıyla; örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınmasıdır. Tayin öncesi yapılan bu

işlemlere "ayırma yöntemleri" denir.

Eser elementlerin ön işlemler sırasında başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine ise "zenginleştirme" denir. Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri, büyük örnek hacimlerini küçük örnek hacimlerine dönüştürmek, küçük örnek hacimleri içerisindeki ana bileşen, yan bileşen ve eserlerin ayrılması, girişim ve bozucu etkilerin uzaklaştırılması, standart ve örneklerin birbirlerine benzetilmesi ve tayin kapasitesinin artırılması amacıyla yapılmaktadır. Bu yöntemler; katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme, elektroliz ile biriktirme, uçuculaştırma (özellikle hidrürleri halinde), iyon değiştirme, flotasyon ve birlikte çöktürmedir. Katı faz özütleme ve sıvı-sıvı özütleme yöntemleri elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir. Katı faz özütleme yönteminin bazı üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler; katı fazın tekrar tekrar kullanılabilirliği, geri alma çözeltilisinin ucuz ve inorganik olması, daha az girişim, atık madde ve toksik çözücülerin kullanımı, yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşılabilirlik, ayırmanın kolaylığı, ucuz, basit ve akışa enjeksiyon sistemi ile kolayca otomatik hale getirilmesidir (Kendüzler, 2003; Ezaddin ve diğ., 2010).

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan katı faz özütleme tekniği için birçok farklı adsorban kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar; aktif karbon, parafilm, plastikler, silika jel, alümina, selüloz, sitin ve Amberlite XAD polimerleridir. Son yıllarda da karbon nanotüpler çalışmalarda en çok kullanılan adsorbandır (Soylak ve Topalak, 2014).

Bu çalışmada Amberlite CG-120 ticari isimli adsorban, kurşun elementinin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Amberlite CG-120 kolonu hazırlandıktan sonra en uygun zenginleştirme şartlarının belirlenmesi için; pH, geri alma çözeltilisinin cinsi, derişimi ve hacmi, örnek ve geri alma çözeltisi akış hızı, adsorban miktarı, örnek çözelti hacmi ve girişim etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen bu yöntemin en uygun şartlarda kesinliği, doğruluğu, çalışma aralığı ve gözlenebilme sınır değerleri belirlenmiştir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yöntemi gerçek örneğe (ticari marka içme suyu) uygulanmıştır. Tüm tayin basamaklarında AAS detektör olarak kullanılmıştır. Gerçek örneklerdeki kurşun tayinininde, duyarlılığı iyileştirmek için AAS ile birlikte YKB kullanılmıştır. Böylelikle örnek içerisinde daha düşük derişimlerdeki kurşun elementi tayin edilebilmiştir.

1.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini

1.1.1.Eser Elementler

19. yüzyılda aletli analiz yöntemlerinin gelişmeye başlamasıyla, örnek içerisinde düşük derişimlerde bulunan elementlerin nitel tayinlerinin yanında nicel tayinleri de yapılmaya başlanmıştır. Örnek içerisinde düşük derişimlerdeki elementleri ifade etmek için de "eser" terimi kullanılmıştır. İlk eser element tayini, 1879 yılında Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi temel alınarak yapılan arsenik tayinidir (Şahinbaş, 2011).

Eser element; bir sistemde diğer bileşenlere göre çok düşük derişimlerde bulunan elementlere denilmektedir. Eser derişim olarak kabul edilen derişim aralığı; analiz teknik ve yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce 10^{-1} - 10^{-2} , 1950'lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965'lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Eser element derişim aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmıştır. Kaiser eser derişim için milyonda bir olan ppm (10^{-4}) ve milyarda bir olan ppb (10^{-7}) tanımlarını yapmıştır. Günümüzde yaygın kullanımı ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir (Baytak, 2003).

Örnek içerisinde mg/L veya µg/L düzeyindeki eser elementler buldukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında daha küçük derişimlerde bulunurlar. Eser elementler düşük derişimde bulunmalarına rağmen birçok alanda önemli rol oynar. Çevre sorunlarının giderek artması eser element tayinlerinin önemini daha fazla arttırmaktadır. Çevre kirliliğinin artmasından dolayı vücuda alınan element, canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde zehir etkisi yapabilmektedir. Bazı eser elementler sağlıklı bir yaşam sürdürülmesi için vücuda yeterli miktarda alınması gerekir. Çünkü bu eser elementler fazla ve/veya eksik alımında canlıya zararlı etki gösterebilir. Örneğin; civa, kurşun, arsenik gibi elementler düşük miktarda bile zararlı etkileri olurken, demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, krom gibi yaşamsal öneme sahip elementlerinde vücutta belli düzeylerde bulunması gerekmektedir (Yıldız ve diğ., 2011; Baytak ve Türker,

2005).

Metal, yarı iletken, seramik ve nükleer endüstride de eser elementler önemli kullanım alanlarına sahiptir. Elektronikte meydana gelen gelişmelerle birlikte çok saf yarı iletkenler üretilmeye başlanmıştır. Jeoloji alanında yapılan çalışmalarda örneklerde bulunan eser elementlerin tayini büyük öneme sahiptir (Karatepe, 2006).

1.1.1.1. Kurşun

Günümüzden 4000-5000 yıl öncesine kadar kurşun gümüş üretiminde yan ürün olarak kullanılmıştır ve günümüze kadar kullanımını giderek artmıştır. Kurşun, atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ekolojik sistemde önemli zarar oluşturur. Atmosfere kurşun yayılımı sanayileşme ile artmaktadır. Kurşun farklı derişimlerde benzin, boya maddeleri, su ve gıda ürünlerinde bulunabilmektedir. Şehir merkezlerinde ve endüstriyel faaliyetlerin yakın olduğu yerlerde yetişen tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünlerinde normal seviyeden fazla kurşun bulunabilmektedir. Eski evlerde bulunan kurşun tesisatları ve su borularında kullanılan kurşun kaynakları nedeniyle suya kurşun karışabilmektedir. Kozmetik malzemeler, sigara ve böcek ilaçlarında, matbaa harflerinde, radyoaktif vb. ışıklardan korunma araçlarında, akülerde ve ses yalıtım sistemlerinde kurşun levhalar da kullanılmaktadır (Kızıllı, 2010).

Sularada bulunan kurşun miktarı genellikle 10 µg/L'nin altındadır. İçme suyu için Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından izin verilen üst limit değeri 50 µg/L'dir. Kurşun miktarı yeryüzü suları ve içme sularında 1-60 µg/L arasında değişiklik göstermektedir. Normal koşullar altında musluk sularında kurşun düzeyi ortalama 20 µg/L'dir (Göllü Özcan, 2010).

İnsan vücudunda 125-200 mg aralığında kurşun bulunmaktadır. İnsan vücudu normal koşullar altında günde 1-2 mg kurşunu vücuttan atabilmektedir. Günümüzde insan kemiklerindeki kurşun miktarı, eski insan kemiklerindeki kurşun miktarından 500-1000 kat fazla olduğu bulunmuştur. Bu kemiklerde biriken kurşun zamanla böbreklerde tahribata yol açmaktadır. Ayrıca kurşun beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarının bozulmasına da sebep olmaktadır. WHO'nun sınıflandırılmasına göre, kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır (Kızıllı, 2010).

1.1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Metal, mineral, bileşik, çözelti, biyolojik ve organik maddelerden oluşan ortamlarda eser element tayinlerinin yapılabilmesi mümkündür. Bir kimyasal analizde örnek ortamında bulunan tür ya da türler analit sinyali ile ayırt edilemeyen bir sinyal oluşturduğunda bozucu etki yapar. Genellikle örnek ortamında bulunan matriks, eser element tayininde olumsuz etki yapmaktadır ve yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğruluk da sonuç alınamamaktadır. Bu nedenle, tayinden önce analitin matriks etkilerinden uzaklaştırılması gerekir (Ergün, 2009; Kara ve diğ., 2013).

Matriks ve/veya girişim etkisi; aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmasına verilen addır. Eser elementler matriks ortamından etkilendiği için matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden matriks etkisinin önlenmesi için standartlar ile örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Standart hazırlanması eser element tayinlerinin önemli problemlerinden biridir. Eser element tayininde karşılaşılan temel problemler ise şunlardır (Kendüzler ve diğ., 2006);

1. Eser element derişiminin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin tayini,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük hacimde toplanması (Topalak, 2012).

Eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınmasıyla zenginleştirme işlemi yapılmaktadır. Bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılmasına "ayırma" denilmektedir. Ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde iki faz bulunmaktadır. Eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması bulunmaktadır.

Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler katı veya çözülmüş örneklerden ayrılırken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro-makro ayırma).
3. Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma) (Kendüzler, 2003).

Eser element tayinlerinde makro-mikro ayırma pek kullanılmamaktadır. Ana bileşen ayrılırken ortamdaki beraberinde eser elementi de sürükleyebilmektedir. Mikro-makro ayırma ve mikro-mikro ayırma eser element tayinlerinde daha çok tercih edilmektedir (Ergün, 2009).

Zenginleştirme yöntemlerinin kullanılabilirliği dört faktöre bağlıdır. Bunlar;

1. Zenginleştirme faktörü (P)
2. Girişimlerin giderilmesi (D)
3. Geri kazanma verimi (R)
4. Seçicilik'tir.

Zenginleştirme faktörü, girişimlerin giderilmesi, geri kazanma verimi aşağıdaki formüllerle hesaplanmaktadır.

$$\%R = \frac{W_f}{W_o} \times 100D = \frac{M_o}{M_f} \quad (1.1)$$

$$P = \frac{C_f}{C_o} = \frac{W_f}{W_o} \times \frac{M_o}{M_f} \quad (1.2)$$

Burada;

W_o = Zenginleştirme yapılmadan önce örnek içinde bulunan tayin elementinin miktarı, g

W_f = Zenginleştirildikten sonra tayin elementinin miktarı, g

M_o = Tayin elementinin içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g

M_f = Zenginleştirildikten sonra tayin elementinin içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g

C_o = Zenginleştirilme yapılmadan önce tayin elementinin örnek içindeki derişimi, mol/L

C_f = Zenginleştirildikten sonra tayin elementinin örnek içindeki derişimi, mol/L

Bu üç faktör arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilebilir (Kendüzler, 2003).

$$P = R \times D/100 \quad (1.3)$$

İdeal bir ayırmada geri kazanma verimi (R) %100 olması gerekir. Ancak her zaman %100 geri kazanım sağlanamamaktadır. Deneysel çalışmalarda %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Eser element zenginleştirme yöntemleri; sıvı-sıvı özütleme, elektroliz ile biriktirme, uçuculaştırma (özellikle hidrürleri halinde), iyon değiştirme, birlikte çöktürme, flotasyon ve katı faz özütlemedir (Duran ve diğ., 2007). Aşağıdakiler göz önüne alınarak yukarıdaki zenginleştirme yöntemlerinden biri seçilmelidir. Bunlar;

1. Ayırmayı izleyen tayin yöntemi
2. İstenilen eser element sayısı
3. Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü
4. Örneğin büyüklüğü
5. Analiz edilecek örnek sayısı
6. Eser elementin türü

7. Ayırma için istenilen süre

8. Laboratuvar imkânları ve maliyet (Topalak, 2012).

1.1.2.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Birbiriyle karışmayan iki farklı çözelti/faz arasında analitin ilgisine göre dağılmasına "sıvı-sıvı özütleme" denilmektedir. Genellikle buradaki iki farklı fazdan biri su diğeri ise su ile karışmayan bir organik çözücüdür. Sıvı-sıvı özütleme yönteminde iki farklı uygulama bulunmaktadır. Bu uygulamadan ilki; sulu fazdaki eser elementler, şelatları ve değişik iyon kompleksleri halinde sulu fazdan organik faza geçirilir. Diğer uygulama ise; ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılarak eser elementler sulu fazda kalabilirler. Bu uygulamadan ilki en yaygın kullanılanıdır (Kendüzler, 2003).

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi Nernst dağılım kanunu ile açıklanmaktadır. Bu kanuna göre; birbiriyle karışmayan veya çok az karışan iki sıvıya, bunlarda tamamen çözülebilen iki madde ilave edilir ve karıştırılırsa; ilave edilen her iki maddenin dağılmaya uğradığı gözlenmektedir. Dağılım katsayıları kullanılarak verim hesapları yapılmaktadır. Dağılım katsayısı; elementin organik fazdaki toplam derişiminin, sulu fazdaki toplam derişimine oranına denilmektedir. Dağılım katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$X(suda) \leftrightarrow X(org) \quad (1.4)$$

$$K_D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{suda}} \quad (1.5)$$

Burada; X_{org} organik fazda çözünen maddenin derişimini, X_{suda} ise sulu fazdaki çözünen maddenin derişimini ve K_D dağılım katsayısıdır. Dağılım katsayısının yüksek olması istenir. Çünkü analitin geri kazanılması yüksek zenginleştirmeye sağlanır. İki faz arasındaki dağılım katsayısı bazı değişkenlere bağlıdır. Bunlar; metal iyonu, pH, ligant/şelatlaştırıcı, organik çözücünün türü ve ortam sıcaklığıdır. Dağılım katsayısına

etki eden değişkenler işlem sırasında optimum değerlerine ayarlanarak daha iyi seçicilik sağlanır (Duran, 2010).

1.1.2.2. Elektroliz ile Biriktirme Yöntemi

Çözelti içinde eser miktarda bulunan iyonların nicel olarak ayrılması elektroliz ile biriktirme yöntemiyle de mümkündür. Bu yöntem ile zenginleştirilmek istenen element çözeltisine bir elektrot daldırılır ve belli bir süre sabit bir potansiyel uygulanarak elementin elektrot yüzeyine elektroliz yoluyla toplanması sağlanır. Elektrot olarak Pt, Pt alaşımları ve karbon çubuk yaygın olarak kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde potansiyel kontrollü elektroliz, sıyırma yöntemleri ve fiziksel adsorpsiyon sıyırma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Murat, 2011).

Farklı olan türleri ayırmanın pratik bir yolu katot potansiyelini bilinen referans bir elektrota karşı devamlı olarak ölçmektir. Katot potansiyelini istenen aralıkta tutmak için ise hücre potansiyeli ayarlanabilmektedir. Bu analiz yöntemine "potansiyel kontrollü elektroliz" denir (Skoog ve diğ., 2009).

Karıştırılan bir çözeltide metal önce bir elektrot üzerinde biriktirilir. Bir süre sonra elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş metal elektrot yüzeyinden asit yardımıyla çözülür veya sıyırılır. Bu olaya "sıyırma yöntemleri" denir. Anodik sıyırma yöntemlerinde; elektrot, biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; metal ilk haline tekrar yükseltendiğinde yani sıyırma basamağında anot olarak davranır. Katodik sıyırma yönteminde; elektrot, biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Sıyırma yöntemleri voltametrik yöntemlerle tayin edilirler (Skoog ve diğ., 2010).

Bir elementin elektroliz ile birikmesi bazı değişkenlere bağlıdır. Bunlar başlıca; elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresidir (Çolak, 2013).

1.1.2.3. Uçuculaştırma Yöntemi

İnorganik eser element tayininde metallerin uçuculaştırma ile zenginleştirilmesi çok sık kullanılan bir yöntem değildir. Bu yöntem kolayca uçucu hale getirilebilen bazı elementlerin zenginleştirilmesinde ve tayinlerinde kullanılır (Kendüzler, 2003).

Uçuculaştırma yönteminin kullanılabilmesi için matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekmektedir. Matriks veya eser elementin hangisinin uçuculuğu fazla ise ortamdan o uçurulur. Maddelerin uçuculuğu kimyasal özelliklerine bağlıdır. Çünkü inorganik bileşiklerde kovalent bağ attıkça uçuculuk da artmaktadır. Uçuculaştırma yöntemi genellikle metalik özellik göstermeyen ve yüksek buhar basıncına sahip elementlerin halojen, hidrojen ve oksijenle yaptıkları komplekslere uygulanır. Ana bileşen uçuculaştırılmasında eser elementin değiştirilmesi için büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmaz. Ana bileşen; su gibi bir sıvı, organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisi olabilir (Sungur Çay, 2006).

1.1.2.4. İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştiriciler; çözeltideki diğer iyonlarla tersinir olarak değişebilen çözünmez maddelerdir. Kısaca iyon değiştirme; katı faz ve sıvı faz arasındaki iyonların bir dengeye göre değişimidir. İyon değiştirme dengesi aşağıdaki denklemde gösterdiği gibi ifade edilebilir (Skoog ve diğ., 2009).



M⁺ iyon değiştiricinin sabit anyonik kısmı, X⁺ sulu çözeltide Y⁺ katyonları ile yer değiştiren katyonları göstermektedir.

İyon değiştiriciler inorganik veya organik yapıdadır. İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal inorganik iyon değiştiriciler uzun yıllardır bilinen killer ve zeloit mineralleridir. Sentetik inorganik iyon değiştiriciler ise metal oksitleri, tuzları ve hidropoli asit tuzlarıdır. Organik iyon değiştiriciler; yapılarında fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerlerdir (Şahan, 2006).

İçerdikleri fonksiyonel gruba göre de iyon değiştiriciler ikiye ayrılırlar. Bunlar katyonik ve anyonik iyon değiştiricilerdir. Eğer katyon değişimi iyon değiştiricideki

asidik grup üzerinden gerçekleşiyorsa bunlara katyonik iyon değiştiriciler denir. Katyonik iyon değiştirici olarak kuvvetli bir asit olan (-SO₃⁻H⁺) ve zayıf bir asit olan (COO⁻H⁺) kullanılmaktadır. Eğer anyon değişimi iyon değiştiricideki bazik grup üzerinden gerçekleşiyorsa bunlara da anyonik iyon değiştiriciler denir. Anyonik iyon değiştirici olarak kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları (-N(CH₃)₃⁺OH⁻) veya daha zayıf bir baz olan primer amin grupları (-NH₃⁺OH⁻) kullanılmaktadır (Çolak, 2013).

Eser element zenginleştirilmesinde iyon değiştirme yönteminin çok geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. İyon değiştirme üç şekilde yapılmaktadır. Bunlar; çalkalama, filtrasyon ve kolon tekniğidir. Bunlar arasında en çok kullanılanı kolon tekniğidir. Kolon tekniğinde; büyük hacimli çözeltilerin içindeki analitin tutunması iyon değiştirici reçine ile sağlanır. Kolonda tutunan eser elementler daha küçük hacimli bir geri alma çözeltisi ile geri alınarak zenginleştirilirler. İyon değiştirici seçiminde dikkat edilecek faktörler; fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin değişimi, pH ve uygun geri alma çözeltisidir (Ercan, 2008).

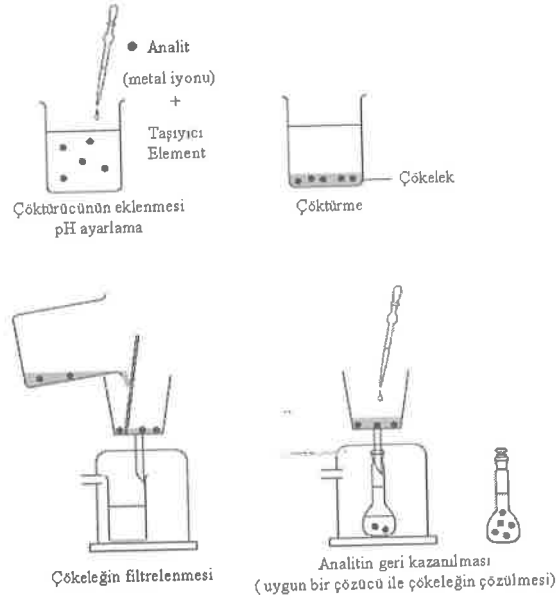
1.1.2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Çözünür bileşiklerin bir çökelekle birlikte çöktürülmesi olayına "birlikte çöktürme" denir. Birlikte çöktürme yöntemi; sıvı fazda çözünen maddelerin çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları olayıdır.

Eser elementlerin ortamdaki miktarlarının çok düşük olması nedeniyle direk olarak çöktürerek ayırmak mümkün değildir. Bu yüzden çökelek oluşumu sırasında çözeltide bulunan yabancı iyonlar ana çökelek üzerinde safsızlık şeklinde toplanarak zenginleştirilirler (Aydın, 2008). Böylece eser ve ana bileşenler birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak tek başlarına ayrılabilirler. Birlikte çöktürme yöntemi için seçimlilik, çöktürme pH'si optimize edilerek sağlanmaktadır.

Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin çöktürülmesinde kullanılan maddelere "toplayıcı" denir. Toplayıcı için istenilen en önemli özellik matriks elementlerini çöktürmemesidir. Çökelek oluşurken istenilen olay ise eser elementin çökelek üzerinde adsorblanmasıdır. Taşıyıcı çökeleğin adsorblayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının ortam bileşenlerinden ayrılması ve

deriştirilmesi/zenginleştirilmesi sağlanır (Ayhanöz, 2009). Birlikte çöktürme yöntemi aşağıdaki Şekil 1.1'de de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Birlikte çöktürme yöntemi (Aydın, 2008)

Birlikte çöktürme yönteminde girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı çökeleğin miktarının fazla olmaması gerekir. Taşıyıcı çökelekler inorganik veya organik karakterli olabilirler. İnorganik toplayıcılar; çözünürlüğü düşük hidroksitler, sülfürler, bazı oksitler ve şelatlardır (Karataş, 2013). Birlikte çöktürme yöntemi dört farklı şekilde yapılmaktadır. Bunlar; yüzey adsorpsiyonu, hapsedme, karışık kristal oluşumu ve mekanik sürüklenme'dir.

Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı faz özütleme ve sıvı-sıvı özütleme yöntemlerinden sonra en yaygın kullanılan yöntem birlikte çöktürmedir.

1.1.2.6. Flotasyon Yöntemi

Flotasyon yöntemi; sulu çözüldte bulunan iyonların gaz kabarcıkları yardımıyla çözüldte yüzeyine çıkmasıdır. Bu yöntemle; hidrofobik maddeler kolaylıkla gaz kabarcıklarına yapışarak yüzeye çıkar, ancak hidrofilik maddelerin ayrılması için bir yüzey aktif madde ile muamele edilerek hidrofobik özellik kazandırılması gerekir.

Flotasyon yönteminde $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile ditizon, 1-nitroso-2-naftol, 2-merkoptobenzimidazol, tiyoanalid gibi organik çöktürücüler ve sodyum dodesil sülfanat, dodesilamin okta desilamin, sodyumoleot gibi yüzey aktif maddeler kullanılır (Çolak, 2013).

Flotasyon yönteminin verimliliğini etkileyen faktörler yüzey aktif maddelerin zincir uzunluğu, yüzey aktif maddenin derişimi, çözüldtinin pH'si, iyonik şiddet, gaz kabarcıklarının büyüklüğü, reaktifin varlığı, gaz akış hızı ve ortam sıcaklığıdır (Topalak, 2012). Üç tip flotasyon yöntemi vardır. Bunlar; köpük, film ve yağdır.

Flotasyon yöntemi; kompleks yapılı bir çok cevherin işlenmesini sağlayarak madencilik endüstrisinde büyük bir gelişme sağlamıştır. Günümüzde birçok endüstriyel hammadde ile bakır, gümüş, çinko, kurşun gibi metallerin üretimi flotasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Böylece flotasyon yöntemi sanayide birçok metalin geri kazanılması için kullanılmıştır (Yılmaz, 2006).

1.1.2.7. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Analizi yapılacak biyolojik, çevresel, gıda, farmasotik ürünler gibi numuneler, genellikle birçok bileşenin yer aldığı karmaşık bir matriks içermektedir. Bu nedenle aletli analiz uygulamasına geçilmeden önce eser elementlerin ortamdaki ayrılması ve deriştirilmesi/zenginleştirilmesi önemli bir basamaktır. Ayırma işlemleri sırasında analitin, analize bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok tercih adsorpsiyona dayalı "katı faz özütlemedir" (Stevenson, 2000).

1970'li yılların ortalarında klasik metotlara alternatif olarak katı faz özütleme yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Katı faz özütleme yöntemi; kolon ya da disklerin çeşitli adsorbanlarla doldurulması ve sıvı numunelerin, ayrılması ve zenginleştirilmesi amaçlarıyla önceden hazırlanmış olan kolon veya disklerden geçirilmesi esasına

dayanmaktadır (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Katı faz özütleme yöntemini dört basamakta özetlemek mümkündür.

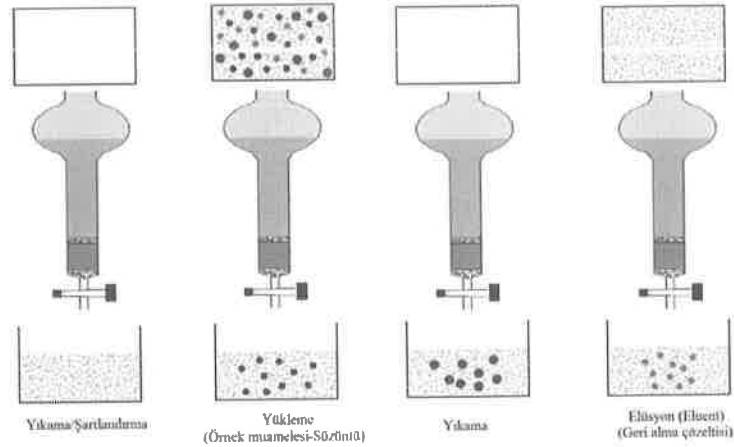
Birinci basamak : Katı faz şartlandırıcı adı verdiğimiz uygun bir çözücü ile kolon yıkanır. Böylelikle hem dolgu maddesi ıslanmış, hem de istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur. Şartlandırma işleminde genel olarak metil alkol, su ve örnekle aynı pH'deki çözeltiler kullanılır (Kumsuz, 2011).

İkinci basamak : Örnek çözelti uygun şartlarda yer çekimi kuvvetiyle veya pompa vasıtasıyla kolondan geçirilir. Kolondan örneğin akış hızı, analitlerin adsorbana tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ve zaman kaybına neden olmayacak kadar hızlı olmalıdır. Böylece analitlerin adsorban üzerinde biriktirilmesi sağlanır (Kumsuz, 2011).

Üçüncü basamak : Uygun bir çözücü ile analitleri kolondan uzaklaştırmadan katı adsorbana tutunmuş matriks iyonlarını uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapılabilir.

Dördüncü basamak : Kolondan uygun bir çözücü geçirilerek analit iyonları elue edilir. Elüasyon işleminde genellikle eser elementi serbest hale getiren asit çözeltileri kullanılmaktadır. Analitin kantitatif geri kazanılmasını sağlamak için en uygun çözücü hacmi ve akış hızı ayarlanmalıdır (Kumsuz, 2011).

Katı faz özütleme yöntemi basamakları aşağıdaki Şekil 1.2'de de gösterilmektedir.



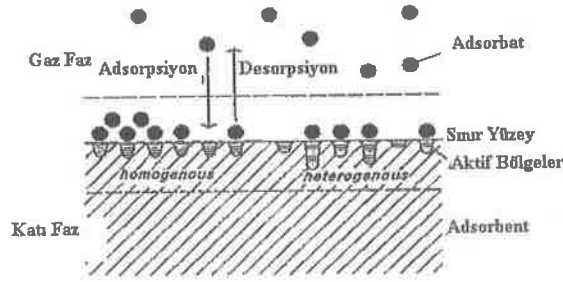
Şekil 1.2. Katı faz özütleme yöntemi basamakları

Katı faz özütleme yönteminde katı faz olarak adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar tercih edilir. Adsorpsiyon; çözülmüş haldeki bileşenlerin bir katı faz yüzeyine tutunması işlemine denir. Dört çeşit adsorpsiyon işlemi vardır. Bunlar;

Fiziksel adsorpsiyon; Van der Waals kuvvetleri yardımıyla ya da moleküller arasındaki düşük çekim kuvveti sonucu gerçekleşir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık arttıkça azalır. **Kimyasal adsorpsiyon;** adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur. Moleküller yüzey üzerinde hareketsizdir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekmektedir.

Biyolojik adsorpsiyon; mikroorganizmalar tarafından çözülmüş haldeki anyon ve katyonların alıkonması olarak tanımlanır. Bu adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmaların taşınmasına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve biyolojik bozunma birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı biyolojik adsorpsiyonu etkilemektedir.

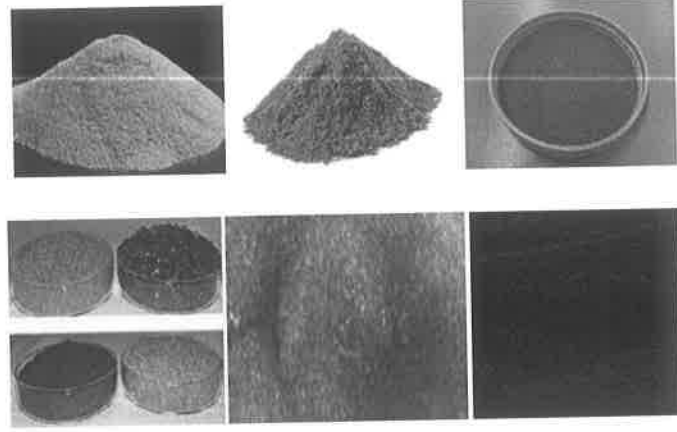
Elektrostatik adsorpsiyon; adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim kuvveti nedeniyle meydana gelmektedir. İyon değişimi, bu adsorpsiyon türü ile gerçekleşmektedir. Adsorplanan ile adsorbanın yüzeyinin birbirini çekmesi için zıt elektrik yüklerine sahip olması gerekir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olur. Adsorpsiyon olayı aşağıdaki Şekil 1.3'de de gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Adsorpsiyon olayı

Katı faz olarak kullanılan maddeler polar (silika jel, cam, alümina, zeolitler) veya apolar (aktif karbon, parafin, plastikler, grafit ve bazı yapay polimerler) olabilir. Katı faz polar olduğu zaman elektriksel kuvvetler etkili olmaktadır. Katı faz apolar ise dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır (Baytak, 2011). Polar adsorbanlar yüzey pH'sına bağlı olarak asidik veya bazik olarak sınıflandırılırlar. Bazik adsorbanlar asidik maddeleri, asidik adsorbanlar ise bazik maddeleri adsorplarlar (Kendüzler, 2003).

Adsorpsiyon yüzey alanı ile orantılıdır. Katı faz yani adsorplayıcının, partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorplama kapasitesi yüksek olan doğal katılar; kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleridir. Yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller ve özel polimerlerdir. Katı faz özütleme yönteminde kullanılan adsorbanlar Şekil 1.4'teki gibidir.



Şekil 1.4. Zeolit, kil, Amberlite CG-120, silika jeller, Amberlite XAD-16, aktif karbon

Katı faz özütleme yönteminde adsorban seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı unsurlar vardır. Bunlar;

- ✓ Geniş bir pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak ayrılması
- ✓ Kantitatif adsorpsiyon, desorpsiyon sağlaması ve hızlı olması
- ✓ Uzaklaştırılabilir olması
- ✓ Adsorbana yüksek tutunabilme kapasitesi
- ✓ Fiziksel ve kimyasal kararlılığının olmasıdır (Karatepe, 2006).

Katı faz özütleme yöntemi diğer zenginleştirme yöntemleriyle kıyaslandığında bazı avantajları vardır. Bu avantajlar;

- ✓ Katı faz özütleme yöntemi sıvı-sıvı özütleme yöntemine göre daha hızlı ve örnek hazırlama süresi daha kısadır.
- ✓ Katı faz özütleme yöntemi çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir yöntemdir.
- ✓ Katı faz özütleme yönteminde daha az çözücü madde kullanıldığı için daha ekonomik bir yöntemdir.
- ✓ Geri kazanma verimi yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir.
- ✓ Adsorban ve çözücüler arasında çapraz etkileşim düşük olduğu için yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilir.
- ✓ Emülsiyon riski yoktur. Kararsız örnek oluşumu nadirdir.

- ✓ Katı faz özütleme yönteminde kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirletme riski daha düşüktür.
- ✓ Çok sayıda örnekle aynı anda analiz yapılabilir. Katı faz tekrar tekrar kullanılabilir (Yavuz ve Aksoy, 2006; Marahel ve diğ., 2011).

Katı faz özütleme yöntemi sahip olduğu bu avantajlar sayesinde özellikle çevre, gıda, analitik, biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez alanlarında yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Duran, 2010; Yavuz ve Aksoy, 2006). Bu yöntem, su içerisinde $\mu\text{g/L}$ (ppb) ve daha az düzeyde bulunan eser miktardaki metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde elde edilen geri kazanma verimi yüksek olduğu için tercih edilmektedir. Günümüzde katı faz özütleme yönteminin en önemli kullanım alanı idrar, safra, kan, serum, karaciğer, mide içeriği ve beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespitidir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Katı faz özütleme yönteminin üç farklı uygulaması vardır. Bu uygulamalar; kolon, çalkalama ve yarı geçirgen disk süzme yöntemleridir.

1.1.2.7.1. Kolon Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde en yaygın kullanılan kolon tekniğidir. Bu yöntemde genellikle 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu kolonlar kullanılır. Eser elementleri kolonda tutacak olan 100-500 mg adsorban kolona doldurularak kolon hazırlanır. Adsorbanın kolon içinde hareket edip etkisini kaybetmemesi için kolon içindeki adsorbanın alt ve üst kısmına cam pamuğu koyulur. Kolondan örnek çözeltiye benzer bir çözelti geçirilerek şartlandırma yapılır. Şartlandırılan kolondan pH'si ayarlanmış örnek çözelti geçirilerek eser elementin kolonda tutunması sağlanır. Adsorban üzerinde tutunması istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak yıkama işlemi ile uzaklaştırılır. Bu yıkama işleminde kullanılan çözücü adsorbana tutunmuş eser elementi etkilememeli ve sadece ortamdaki matriks bileşenlerini uzaklaştırmalıdır. Adsorban üzerinde tutunan eser element kolondan uygun bir geri alma çözeltisi ile daha küçük bir hacme alınır ve derişimi aletli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilir (Narin, 2002). Bu yöntemle 1000 kata kadar zenginleştirme yapılabilir. Katı faz özütleme yönteminde kullanılan kolon Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Katı faz ekstraksiyonu kolonu

1.1.2.7.2. Çalkalama Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde kullanılan çalkalama tekniğinde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye adsorban konarak belirli bir süre çalkalanır. Bu çalkalama işlemi; mekanik ya da ultrasonik yapılabilir. Çalkalama işlemi adsorban ile çözelti arasında tutunma dengesi olana kadar devam eder. Tutunma dengesi kurulduktan sonra adsorban, çözülden süzme veya dekantasyon yöntemleriyle ayrılır. Çalkalama tekniği, dağılım katsayısı büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Duran, 2010).

1.1.2.7.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde kullanılan bir başka teknikte yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğidir. Bu teknikte analiti içeren çözelti tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Tutucu disk olarak iyon değiştirici özellikte süzgeç kâğıdı veya membranlar, adsorban olarak ise gözenekli cam ya da porselenler, polimerik maddeler ya da ince partiküllü bir katı faz tabakası kullanılır. Bu diskte tutunan eser elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve aletli analiz yöntemleriyle tayin edilir. Bu teknik dağılım katsayısı ve adsorbana tutunma hızı büyük olan eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılır (Karatepe, 2006).

1.1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Eser elementlerin deriştirilmesi/zenginleştirilmesi işleminde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bu sınırlamalar şunlardır;

1.1.3.1. Kirlilik

Eser element tayininde karşılaşılan en önemli problem, ayırma işlemi sırasında örneğin içine analit içeren yabancı madde girmesidir. Analiz sırasında kullanılan kaplar, reaktifler, cihazlar ve laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmelere neden olabilir. Bu kirlenmeleri önlemek için ayırma işlemlerinin bütün adımlarını içeren kör denemeler yapılır (Ercan, 2008).

1.1.3.2. Basitlik ve Hız

Eser element tayinlerinde analit derişimi düştükçe çeşitli problemlerle karşılaşılır. Analiz sırasında birçok işlem basamağı uygulanmaktadır. Bu işlem basamaklarının fazla olması yöntemin karmaşık hale gelmesine, zaman kaybına ve fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Bu kullanılan fazla reaktifler de kirlilik riskini artırır. Analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak olabildiğince az tutulmalı ve hızlı olmalıdır (Ayhanöz, 2009).

1.1.3.3. Eser Element Kaybı

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, analitin bir kısmı ayırma işlemleri sırasında kayba uğrayabilir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerde meydana gelen buharlaşma, tam olmayan ayırma, araştırmacının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki kuvvetli adsorpsiyon kayıplara neden olur. Bu kayıplar bağıl hatayı yükseltir (Ayhanöz, 2009).

1.1.3.4. Örnek Miktarı

Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan yöntemler kadar örneğin büyüklüğü ve eser elementin derişimi de önemlidir. mg/L ve µg/L düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1-10 g'dır (Ercan, 2008).

1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri Yöntemi

1.2.1. Tarihçe

İlk olarak 1860'lı yıllarda Kirchoff tarafından atomik absorpsiyon, atomların nitel analizi için kullanılmıştır. Ancak atomik absorpsiyon bir yüzyıl boyunca ilerleme kaydedememiştir. Modern atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanımı 1955 yılında olmuştur (Murat, 2011).

Walsh tarafından 1955 yılında oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl eser element tayinleri için atomik absorpsiyon spektrofotometrinin uygun bir yöntem olduğu Alkemade ve Milatz tarafından ileri sürülmüştür (Özkaynak, 2014). İlk ticari atomik absorpsiyon spektrofotometresi 1960 yılında piyasaya çıkmıştır. Bu ilk çıkan atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında atomlaştırıcı olarak alev kullanılmıştır. L'vov ve daha sonra Massmann'ın çalışmalarıyla grafit fırınlı atomik absorpsiyon ölçümleri başlamıştır (Saatçi, 2011).

Sürekli ışın kaynaklı atomik absorpsiyon spektrofotometresi de geliştirilmiştir. Böylece çoklu element tayini, farklı ışın kaynaklarına gerek duyulmadan hızlı ve seri biçimde gerçekleştirilebilir. Duyarlılığı yüksek, basit ve ekonomik bir yöntem olan atomik absorpsiyon spektrofotometresi eser elementlerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında da atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılmaktadır (Özkaynak, 2014).

1.2.2. Temel Kurallar

Element atomların $h\nu$ ışığını absorplayarak kazandıkları enerji ile üst enerji seviyelerine çıkmaları atomik absorpsiyon, bu oluşumun ölçülmesi ve yorumlanmasına da atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel enerji seviyesindeki elektronlar bir üst enerji seviyesine geçerler ve böylece atomlar uyarılmış olurlar. Bu iki hal arasındaki enerji farkı Plank eşitliğiyle ilişkilidir (Aydın, 2010).

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

Burada;

E_1 = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_0 = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h = Plank sabiti, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

c = Işık hızı, m/s

ν = Absorplanan ışının frekansı, s^{-1}

λ = Absorplanan ışının dalga boyu, nm'dir (Kendüzler, 2003).

Atomik absorpsiyon spektrofotometre ile kantitatif analiz Lambert-Beer kuralına dayanır. Lambert-Beer yasasına göre, ışımının absorplanan miktarı, çözeltinin derişimine ve izlediğı yolun uzunluğuna bağlıdır.

$$I = I_0 \cdot e^{-k'd} \quad (1.8)$$

Burada;

I_0 = Ortama gelen ışının şiddeti

I = Ortamı terk eden ışının şiddeti

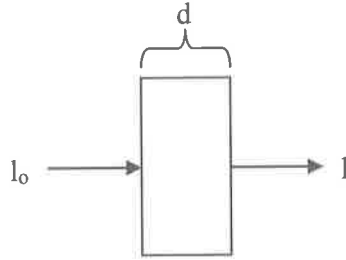
d = Ortamın kalınlığı

k' = Absorpsiyon katsayısı'dır.

Üzerine ışın düştüğü çözelti absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişimi ile orantılıdır (Kendüzler, 2003).

$$k' = k'' \cdot c \quad (1.9)$$

Lambert-Beer yasası günümüzde aşağıdaki şekildeki gibi geçirgenliğini korumaktadır.



$$A = \log(I_0 / I) = k \cdot d \cdot c \quad (1.10)$$

Burada;

A = Absorbans

I_0 = Gelen ışın şiddeti

I = Ortamı terk eden ışının şiddeti

k = Absorbansiyon katsayısı

c = Absorplayan maddenin konsantrasyonu

d = Işının geçtiği tabakanın kalınlığı'dır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometre, gaz halinde ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması prensibine dayanır. Absorpsiyon şiddeti temel haldeki atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. Böylece belli bir sıcaklıkta gaz fazında dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının ne kadarının uyarıldığı aşağıda verilen Boltzman eşitliğiyle hesaplanır.

$$N_i = N_o \cdot \frac{P_i}{P_o} \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (1.11)$$

Burada;

N_i = Uyarılmış haldeki atomların sayısı

N_o = Temel haldeki atomların sayısı

ΔE = Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı

k = Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

P_i = Uyarılmış haldeki seviyenin istatiksel ağırlığı

P_o = Temel haldeki seviyenin istatiksel ağırlığı'dır.

Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu nedenle

temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilir ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (Baytak, 2003; Kızıl, 2010).

1.2.3. Absorpsiyon Hatlarının Seçimi ve Genişliği

Absorpsiyon esnasında atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomlar dönme ve titreşim enerji seviyelerine sahip olmadıkları için ve elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden oluşur. Bu dar çizgilere hat spektrumu denir (Ercan, 2008).

Atomların termal veya elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine “emisyon” denir. Eğer atomlar ışın tarafından uyarılacak olursa bu olaya “emisyon floresans” denir. Atomlar yalnızca belirli bir enerji seviyelerine sahip oldukları için atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir ve belli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å'dır. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden bazı faktörler vardır. Bu faktörler (Özkaynak, 2014);

1. Doğal genişleme
2. Doppler genişlemesi
3. Basınç (Lorentz) genişlemesi'dir.

1.2.3.1. Doğal Genişleme

Kuantum mekaniğine göre, atomun uyarılmış enerji seviyeleri kesin bir değerde olmayıp, $E_1 \rightarrow E_2$ geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine sahiptir. Bu kural Heisenberg belirsizlik ilkesi olarak bilinmektedir. Bu belirsizlik ilkesine göre E_1 ve E_2 enerji seviyelerindeki belirsizliklere karşı ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye, aşağıdaki eşitliklerle bağlanabilir.

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = \frac{h}{2\pi} \quad (1.12)$$

Burada;

ΔE = Enerji değerindeki belirsizlik

Δt = Uyarılmış seviyedeki kalma sresindeki belirsizlik'dir.

Bu eşitlikteki E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasındaki geçiş için doğal hat genişliği aşağıdaki eşitlikteki gibi yazılabilir.

$$\Delta E = \left[\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right] \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.13)$$

Atomik absorpsiyonda düşük enerji seviyesi daha kararlı olduğundan Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda yukarıdaki eşitlik;

$$\Delta E = \frac{1}{\Delta t_2} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

olur. $\Delta E = h \cdot \Delta V$ formülü kullanılarak doğal hat genişlemesi frekans cinsinden eşitlik;

$$\Delta V = \frac{1}{\Delta t_2} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğe göre, belirsizlik genişlemesinden dolayı genişlemelere “doğal genişleme” denir. Genel olarak doğal genişleme $10^{-4}A^0$ ’dür. Bu değer de diğer etkenlerin yanında ihmal edilebilir (Melek, 2006).

1.2.3.2. Doppler Genişlemesi

Işığı absorplayan atomların, atomlaşma ortamında ısı etkisiyle ışın kaynağına doğru ya da zıt yönde hareket etmesine “doppler genişlemesi” ya da “doppler kayması” denir. Atom gelen ışına doğru hareket ederse daha sık dalga tepeleriyle karşılaşır ve böylece normalden daha yüksek frekansta ışın absorplar. Işığı absorplayan atomlar ışın kaynağına zıt yönde hareket ederse daha az dalga tepesi ile karşılaşır ve normalden daha düşük frekansta olan ışını absorplar (Kendüzler, 2003). Kaynağa göre, hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlenmesinden etkilenmezler.

Atomlar, atomlaştırıcı ortamında her yöne hareket ederler ve absorpsiyon hatlarında simetrik bir genişleme olur. Doppler etkisiyle, alevde doğal genişlemeden yüzlerce kat daha büyük genişlikler oluşur. Bu genişleme, atom ağırlığına, ortam sıcaklığına ve çalışılan hattın frekansına bağlıdır. Doppler genişliği;

$$V_D = \frac{V_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1.16)$$

eşitliğiyle hesaplanır.

Burada;

V_D = Doppler genişlemesi, s^{-1}

M = Atomun mol kütlesi, g/mol

V_0 = Absorbans frekansı, s^{-1}

c = Işık hızı, m/s

T = Mutlak sıcaklık, K

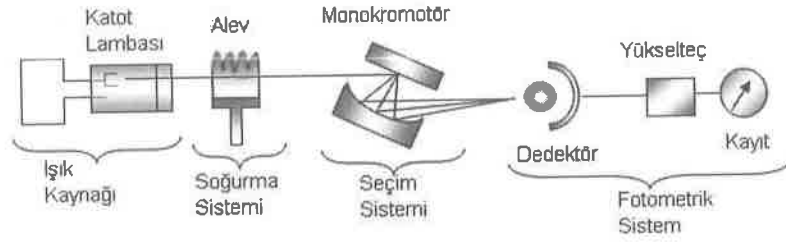
R = Gaz sabiti, J/mol.K'dir.

1.2.3.3. Basınç (Lorentz) Genişlemesi

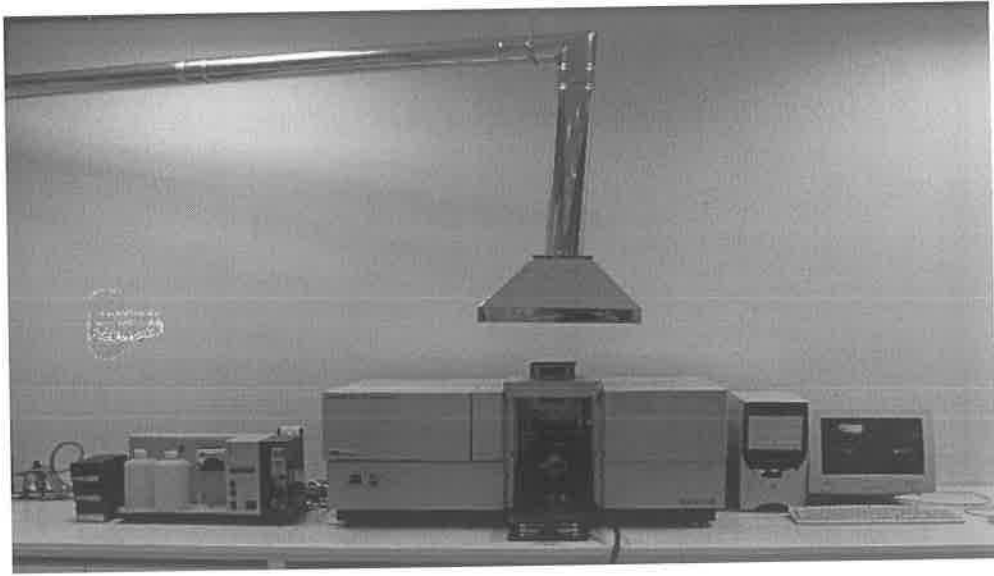
Isıtılmış ortamdaki ışın yayıcı veya absorplayıcı türlerin diğer atom ya da iyonlarla çarpışmalarına “basınç genişlemesi” denir. Temel haldeki enerji seviyelerinde küçük değişiklikler bu çarpışmalar sonucunda olmaktadır. Böylece absorplanan ve yayılan dalga boyundaki hatlar genişler, hat maksimuma kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışın kaynağı olarak oyuk katot lambası kullanılır. Oyuk katot lambasında meydana gelen genişleme emisyon yapan atom ile aynı cinsten atomlar arasındaki çarpışmaların sonucudur. Basınç genişlemesi; ortamın sıcaklığına, absorplama yapan atomun mol kütlesine ve diğer atomun mol kütlesine bağlı olarak değişmektedir. Basınç genişlemesi sıcaklık ve basınç ile artarken mol kütlesi arttıkça azalmaktadır (Bayburtlu, 2013).

1.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre

Atomik absorpsiyon spektrofotometre, temel haldeki elementlerin absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışın şiddetinin ölçülmesi prensibine dayanır. Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometre, tayin elementlerinin absorplayacağı dalga boyunda ışına yapan ışın kaynağı, çözelti içindeki tayin elementlerini atomik gaz buharı haline getiren atomlaştırıcı, çalışan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen dedektör ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergeden oluşmaktadır (Demirtaş, 2009). Şekil 1.6'da atomik absorpsiyon spektrofotometre çalışma prensibi ve Şekil 1.7'de de atomik absorpsiyon spektrofotometre gösterilmektedir.

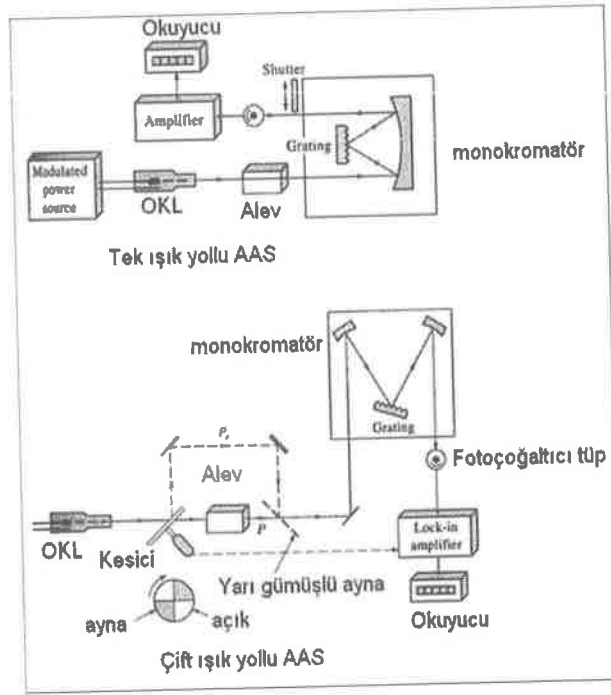


Şekil 1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre çalışma prensibi



Şekil 1.7. Atomik absorpsiyon spektrofotometre

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile periyodik tablodaki 70 farklı metal ve yarı-metalin eser miktardaki tayini mümkündür. Fakat metalik olmayan elementlerin rezonans hatları vakum UV bölgeye düşmesi ve o bölgede oksijen absorpsiyonundan dolayı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile tayini yapılamaz (Karababa, 2011). Aşağıdaki Şekil 1.8'de de atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile tayin edilen elementler ve dalga boyları gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Tek ve çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrofotometre

Atomik absorpsiyon spektrofotometrenin önemli iki negatif etkisi vardır. Bunlardan birincisi örnek giriş veriminin yani nebulizasyon etkinliğinin %1-10 aralığında olmasıdır. Böylece örneğin büyük bir kısmı alev gazlarıyla seyreltilmekte ve atomlaştırıcıya taşınmamaktadır. İkincisi ise ölçüm bölgesinde analit atomlarının kalma sürelerinin kısa olmasıdır. Bu iki sebep yüzünden atomik absorpsiyon spektrofotometre yönteminin duyarlılığı sınırlıdır (Ataman, 2008; Bakırdere ve diğ., 2011).

1.2.4.1. Işın Kaynakları

Elektronik geçiş enerjilerinin her elemente has ve atomik absorpsiyon çizgilerinin dar olması (0,002-0,005 nm) atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemini seçici yapmaktadır.

Absorbans ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekmektedir. Atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışın kaynaklı spektrofotometrelerle yapıldığında, doğrusal

olmayan kalibrasyon eğrileriyle karşılaşılabilmektedir. Ayrıca bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri daha küçüktür. Bunun nedeni monokromatör silitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kısmının numune tarafından absorbe edilir (Bayburtlu, 2013).

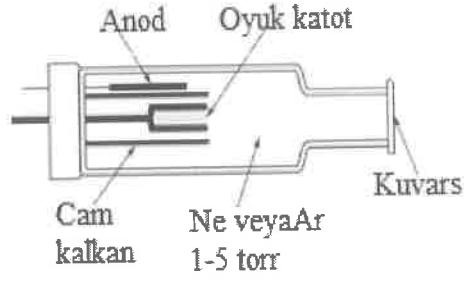
Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Bu yöntemin tek yetersizliği her element için ayrı bir lamba kullanılmasıdır (Skoog ve diğ., 2010).

Atomik absorpsiyon spektrofotometre de kullanılan ışın kaynakları;

- 1.Oyuk katot lambası
- 2.Elektrotsuz boşalım lambası
- 3.Buhar boşalım lambası
- 4.Yüksek ışımalı lambalar
- 5.Sürekli ışın kaynakları'dır.

1.2.4.1.1. Oyuk Katot Lambası

Atomik absorpsiyon spektrofotometre de en yaygın kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası silindir şeklindedir. Oyuk katot lambasının içi 1-5 torr basınçta helyum, neon veya argon gibi gazlarla doldurulmuştur. Oyuk katot lambasının gövdesi camdan, ışın demetinin çıktığı kısım ise kuvarstan yapılmıştır. Katot etrafında da camdan bir perde bulunmaktadır. Katot, tayini yapılacak elementten yapılır ya da üzeri o elementle kaplanır. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan oluşur. Şekil 1.10'da oyuk katot lambası gösterilmektedir.



Şekil 1.10. Oyuk katot lambası

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim ve 5-15 mA arasında akım uygulandığında boşalım sonucu, lamba içindeki asal-gaz atomları iyonlaşır.



Pozitif yüklü gaz iyonları (Ar^+) gerilim altında hızla katota çarparlar ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış düzeyindedir. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom kararsızdır ve temel enerji düzeyine dönmek ister. Bu atom temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda karakteristik spektrum oluşturur (Altun, 2013).

Oyuk katot lambasının verimi, geometrisine ve çalışma şekline bağlıdır. Lambadaki yüksek potansiyel yüksek akım sağlamakta ve daha büyük şiddette ışımaya yol açmaktadır. Böyle bir avantajı olmasına rağmen lamba yüzünden oluşan çizgiler doppler genişlemesi artırır. Daha büyük bir akım uygulanması, atom bulutu içindeki uyarılmamış atomların sayısını da artırır.

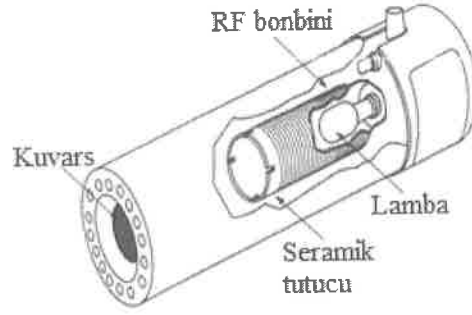
Her element için ayrı bir oyuk katot lambası vardır. Ancak çok elementli lambalarda bulunmaktadır. Çok elementli lambaların dezavantajı; emisyon şiddetinin tekli lambalara göre daha zayıf olmasıdır. Bu da sinyal/gürültü oranını azaltmakta ve duyarlı sonuçlar elde edilememektedir.

1.2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambası

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır ve oyuk katot lambalarından yüzlerce kat büyük ışın şiddeti oluştururlar. Bu lamba, tayin elementinin küçük bir miktarını içeren ve içinde birkaç torr basınçta argon gibi asal bir gaz bulunduran kapalı kuvars tüpten oluşur. Elektrotsuz boşalım lambası elektrot içermez. Elektrot yerine bir radyo-frekansı ya da mikrodalga ışının sağladığı alanla atomların uyarılması sağlanır. İlk olarak tüpün içinde argon atomları iyonlaşır ve iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Bu hızlı iyonlar tayin elementinin atomlarına çarpıp onları uyarırlar ve daha sonra emisyon sağlanır (Özkaynak, 2014).

Elektrotsuz boşalım lambasının avantajları; tayin edilecek elementler için vakum UV bölgede kullanılabilir olması, yüksek ışın şiddetinin olması, ısınma süresinin kısa olması ve kararlılığının iyi olmasıdır. Dezavantajı ise lambanın ömrünün kısa olmasıdır (Özkaynak, 2014).

As, Hg, Sb, Br, Bi, Cd, Ge, Pb gibi uçucu 15'ten fazla element için elektrotsuz boşalım lambası bulunmaktadır. Elektrotsuz boşalım lambası kısa dalga boyunda absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için sıklıkla kullanılır. Şekil 1.11'de elektrotsuz boşalım lambası gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Elektrotsuz boşalım lambası

1.2.4.1.3. Buhar Boşalım Lambası

Buhar boşalım lambalarında, analiz elementini içeren buhardan akım geçirilmesiyle emisyon olayı gerçekleşir. Bu lamba, Hg, Tl, Zn ve Cd gibi uçucu metallerin ve alkali metallerin tayinlerinde kullanılır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrede oyuk katot lambalarının geliştirilmesiyle buhar boşalım lambaları önemini kaybetmiştir (Özkaynak, 2014).

1.2.4.1.4. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışmalı lambalarda oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Yardımcı elektrottan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlarda böylece uyarılmış olur. Bu nedenle ışık şiddetinde 50-100 kat artış gözlenmektedir. Yüksek ışmalı lambalar çok fazla tercih edilmemektedir. Tercih edilmemesinin nedenleri; yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi ve emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesidir (Ayhanöz, 2009).

1.2.4.1.5. Sürekli Işın Kaynakları

Sürekli ışın kaynağı olarak hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon ve halojen lambaları birden fazla elementin tayini için kullanılabilen için tercih edilebilir. Ayrıca bu ışın kaynakları ucuz ve karardır. Sürekli ışının en büyük dezavantajı birden fazla element birleştirildiğinde, her elementin emisyon şiddetinin tek

elementli lambaya göre zayıf olmasıdır (Duran, 2010). Bu sorun son yıllarda geliştirilen charge coupled device (CCD) dedektörlerinden yararlanılarak ortadan kalkmıştır. Böylece birden fazla element aynı anda atomik absorpsiyon spektrofotometre ile tayin edilebilir ve her element için ayrı lamba kullanılması zorunluğu ortadan kalkar (Özkaynak, 2014).

1.2.4.2. Atomlaştırıcılar

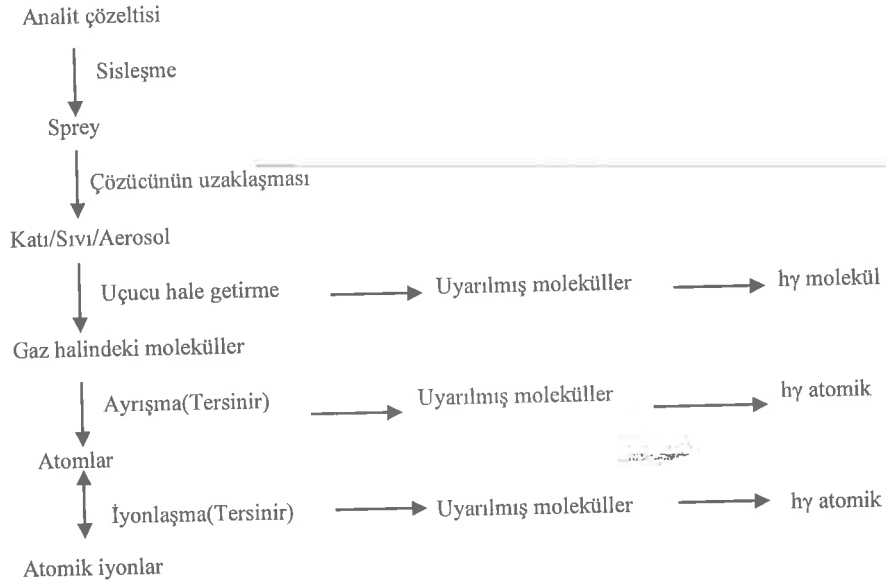
Atomlaştırma; bir örneğin gaz halindeki atomlara ya da temel iyonlara dönüştürülmesi işlemine denir. Atomlaştırıcının görevi örnekteki iyon ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel enerji düzeyindeki atom buharlarının oluşmasını sağlamaktır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrede ilk işlem basamağı atomlaştırmadır (Bayburtlu, 2013).

Atomik absorpsiyon spektrofotometrede analizin başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlı olduğu için cihazın en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Analiz elementinin duyarlılığı atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrede en yaygın kullanılan atomlaştırıcılar; alevli ve elektrotermal atomlaştırıcılardır (Eşer, 2012).

1.2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirci yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldükten sonra çözücü buharlaşmaktadır. Buharlaşma hızı da damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma ile katı parçacıklar oluşur. Bu katı parçacıklarda alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişiklikler meydana gelmektedir. Organik bileşikler yanarken, inorganik bileşikler buharlaşır ya da birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimeye girer. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılır. Alev içinde tayin elementinin atomlarından başka birçok yanma ürünü de meydana gelir. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların da bir kısmı uyarılır. Bu nedenle atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları da oluşur. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan alev, tayin elementiyle, ortamdaki diğer bileşenlerle yada alev gazlarının yanma ürünleriyle herhangi bir reaksiyon vermemelidir. Ayrıca

atomlaşma verimi de yüksek olmalıdır (Özkaynak, 2014; Ünsal, 2009). Atomlaşma sırasında oluşan süreçler Şekil 1.12'de gösterilmektedir.



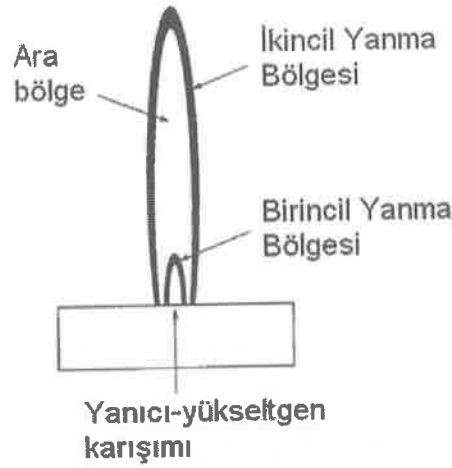
Şekil 1.12. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler

Atomik absorpsiyon spektrofotometrede en çok kullanılan alev, hava-asetilen alevidir. Nitröz oksit-asetilen veya oksijen-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Atomlaşma verimini, alevde yanıcı-yakıcı gaz oranı ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi etkilemektedir. Bu faktörler göz önünde bulundurularak analizci tarafından en uygun şartlar belirlenmelidir.

Maksimum analitik duyarlılık elde edebilmek için en yüksek absorbans elde edilinceye kadar analizci tarafından alev ışın yoluna göre aşağı ve yukarı hareket ettirilmelidir.

Bir alevin önemli yanma bölgeleri; birincil yanma bölgesi, ara yanma bölgesi ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağlı büyüklüğü yanıcı-yakıcı gaz

oranına bağılı olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağılıdır. Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C_2 , OH ve diğer radikallerden yayılan mavi lüminesans ile fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz. Ara yanma bölgesi; yanıcı yönünden zengin asetilen-oksijen veya asetilen-nitröz oksit alevinde yükseklik birkaç santimetreye kadar ulaşılabilir. Bu bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve alev sıcaklığı daha karardır. Bu yüzden en yaygın kullanılan kısım ara yanma bölgesidir. İkincil yanma bölgesinde ise iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır. Bir alevin sıcaklık profilinde, maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5 cm yukarısında görülür (Skoog ve diğer., 2010). Alevin bölgeleri Şekil 1.13'de gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Bir alevin bölgeleri

Ek alev gazları da sıcaklığı kontrol etmek için nadiren kullanılmaktadır. En çok kullanılanlar, argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevidir (Bayburtlu, 2013; Karababa, 2011). Yanıcı-yakıcı gaz sıcaklıkları Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Yanıcı-yakıcı gaz sıcaklıkları

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık, °C
Doğal gaz	Hava	1700-1900
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3050-3150
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800

Atomik absorpsiyon spektrofotometrede alevin oluşturulduğu iki tür alev başlığı kullanılır. Bunlar; ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz alev başlıklarıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıkları; örnek çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir. Burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş örnek ve gaz karışımı alev başlığına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük örnek damlacıkları ulaşır. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolmaktadır. Engellerin diğer görevi de damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlarla aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. Ön-karıştırmalı yakıcıların dezavantajı; örnek verilme hızının düşük olması ve karıştırma bölmesinde homojen olmayan buharlaşmanın olması ihtimalidir. Ayrıca ön karıştırma odasında yakıcı gaz ve yanıcı gaz yandığı zaman patlamalar meydana gelebilir (Özkaynak, 2014).

Ön-karıştırmaz alev başlıkları; örnek çözeltisi, yükseltgeyici ve yakıt birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar. Bu alev başlıklarının avantajı; alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlar. Dezavantajı; aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye sebep olmasıdır. Alevdeki bu gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır ve kararsız bir

okuma sağlanır. Alevdeki alıkonma süresi içinde örnek damlacıklarının ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin ancak küçük bir miktarı atomlaşmaktadır. Önkariştirmasız alev başlıklarında ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğu için hassasiyet düşüktür. Bu yüzden bu tür alev başlıkları atomik absorpsiyon spektrofotometre de çok nadir tercih edilirler (Çolak, 2013; Özkaynak, 2014).

1.2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerde atomlaştırıcı olarak alev dışında elektrotermal atomlaştırıcılar (grafit fırınlar) kullanılmaktadır. Gaz halinde serbest metal atomlarını oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler elektrotermal atomlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok tercih edileni dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tür atomlaştırıcıya da “grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometre (GFAAS)” adı verilir. Bu grafit fırın sisteminde 10-50 µL’lik sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine verilir. Daha sonra tüp programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. İstenilen sıcaklığa ayarlanır. Sıcaklık programı dört basamaklıdır (Bakırdere ve diğ., 2011).

1.Kurutma: Kurutma basamağında çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır (100-110 °C).

Sıçramaları engellemek için sıcaklık mümkün olduğunca düşük olmalıdır.

2.Kül Etme: Bu basamakta tayin elementi buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamaktır. Bu basamak örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Sıcaklık 350-1200 °C arasındadır. Bu basamakta ön atomlaştırmada gerçekleşir. Böylece organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.

3.Atomlaşma: Sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir (2000-3000 °C). Atomlaşma basamağı süresince tayin elementinin absorpsiyonu ölçülür.

4.Temizleme: Bu basamakta grafit fırın bir sonraki kullanım için temizlenir. Temizleme işleminde tüp atomlaşma basamağından 100-200 °C daha fazla ısıtılarak kalıcıya da az uçucu matriksler ortamdaki uzaklaştırılmış olur. Daha sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutulur (Özkaynak, 2014; Bakırdere ve diğ., 2011).

Diğer atomlaştırıcılara göre elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Ayrıca elektrotermal atomlaştırıcılar büyük ve gelişmiş güç kaynağı kullanımından dolayı fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Elektrotermal atomlaştırıcıların alevli atomlaştırmaya göre birçok üstünlüğü vardır. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda 5-50 µL arasında küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Viskoz sıvılarda kolaylıkla çalışılabilir.
3. Daha iyi gözlenebilme sınırı elde edilir.
4. Vakum UV bölgede bulunan örneklerin analizi mümkündür.
5. Atomik buharın fiziksel ve kimyasal çevresi daha iyi denetlenebilir.
6. Buharlaşma ve atomlaşma verimi daha yüksektir.
7. Tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu yüzden ppb seviyesinde bulunan birçok örneğin deriştirilmesine gerek duyulmadan analizi yapılabilir.
8. Katı örneklerin doğrudan tayini mümkündür.
9. Alev ve elektrotermal atomlaştırıcılarda tayin hızı yaklaşık aynıdır.

Bu üstünlüklerine rağmen elektrotermal atomlaştırıcılar tekrarlanabilirlik açısından alevli atomlaştırıcıların yerini alamazlar (Çolak, 2013; Soydemir, 2013).

1.2.4.3. Monokromatör

Spektroskopik yöntemlerde genellikle kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bu çok fazla önemli değildir.

Monokromatörün görevi; çalışan elementin tayin hattını, ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktadır. Monokromatör, ışının girdiği bir yarıktan, toplayıcı mercekten, aynalardan ve bir çıkış yarığında oluşmaktadır. Burdaki giriş ve çıkış yarıkları ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Eğer geniş bir giriş yarığı kullanılırsa ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Böylece gürültü küçüldüğü için sinyal daha kararlı ve kesindir. Ayrıca düşük derişimler de rahatlıkla tayin edilebilir (Özkaynak, 2014). Atomik absorpsiyon spektrofotometrede genelde prizmalar veya optik ağ içeren düzenekler kullanılır (Altun, 2013).

1.2.4.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrofotometrede ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için kullanılan bileşene “dedektör” denir. Dedektör olarak genelde fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı katot, anot ve oluşan akımı arttıran dinot adı elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmaktadır ve fotoçoğaltıcının hassasiyeti bu kaplama maddesine bağlıdır.

Dedektörün sahip olması istenilen özellikler, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap vermesi, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilesidir (Özbek, 2011).

1.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrede Girişimler

Kimyasal analizlerde en gelişmiş, uygulaması en kolay yöntemlerin başında spektroskopik yöntemler gelmesine rağmen, analiz sonuçlarında hataların oluşmasına etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar, cihaz ve kişisel kaynaklı hatalar olabileceği gibi en önemli hatalardan biri de girişimlerdir. Bir tayini yapılan örneğin sinyalinde sistematik bir sapmaya, böylece sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere “girişim” denir. Girişimler kaynaklarına göre 5’e ayrılır. Bunlar;

1. Fiziksel girişimler
2. Kimyasal girişimler
3. İyonlaşma girişi
4. Spektral girişimler
5. Zemin girişi'dir.

Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerler. Spektral ve zemin girişimleri ise direk olarak sinyale etki ederler (Şendil, 1994).

1.2.5.1. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler; örnek ve standartların viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerin farklı olmasından kaynaklanır. Bu girişim, örneğin alevde sisleştirilme verimini etkilemektedir. Eğer bir çözeltinin viskozitesi artarsa daha az örnekte emilim olur ve aleve ulaşan, buharlaşan örnek miktarı azalır. Böylece

hassasiyet düşer. Bu durumu önlemek için viskozite ve özgül ağırlığı sudan küçük organik çözücüler kullanılmalıdır. Böylelikle atomlaşmada artış meydana gelmektedir. Alevli sistemlerde püskürtme sırasında, grafit fırınlı sistemde ise örneğin enjekte edilmesi sırasında fiziksel girişimler ortaya çıkmaktadır. Fiziksel girişimlere grafit fırınlı sistemde daha az rastlanmaktadır (Şendil, 1994).

Örnek ve standartların fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek fiziksel girişimler azaltılabilir. Ayrıca, tayin elementi ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve çöktürme gibi yöntemler kullanılarak da girişimler engellenebilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi çözümü ise standart ekleme yöntemidir (Çandır, 2007).

1.2.5.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim; elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumuna denir. Bir örnekte tayini yapılan elementin dışında örnek içerisindeki diğer bileşenlere “matriks” denir. Tayin elementinin moleküler halde buharlaşması ve oluşan atomların gaz fazında bulunan diğer atom ve radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun kalmaması sonucu kimyasal girişimler meydana gelir. Analiz elementinin moleküler halde zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşturması ve oluşan moleküllerin tam olarak ayrışmamasından kimyasal girişimler ortaya çıkar (Çolak, 2013).

Kimyasal girişim genelde alev sıcaklığının yükseltilmesi ya da kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile giderilebilir. Her elementin özelliğine ve atomlaşma ortamına bağlı olarak farklı şekilde kimyasal girişimler giderilebilir veya azaltılabilir. Bu yöntemler şunlardır;

1. Standart ve örnek çözeltilerin matrikslerinin birbirine benzetilmesiyle aynı sinyali vermeleri sağlanması,
2. Girişim yapan iyonlarla daha sağlam bir yapı oluşturan maddelerin ilave edilerek tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,
3. Tayin elementi ile daha kararlı yapılar oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen koruyucu maddeler ilave edilerek girişim yapan iyonların etkileşiminin önlenmesi,
4. Atomlaşma ortamının sıcaklığının artırılması,
5. Tayin elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle

girişim yapan bileşenlerin örnek ortamından ayrılması,

6. Standart ekleme yönteminin uygulanması.

Alevsiz atomlaştırıcılarda, inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için alevin özellikleri nedeniyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler gözlenmez (Ünsal, 2009; Şendil, 1994).

1.2.5.3. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma girişimi; tayin elementinin iyonlaşması sonucu ortaya çıkan, buhar fazında olan bir girişimdir. Bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de nitröz oksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan girişimdir. Bu nedenle temel düzeydeki atom sayısında azalma meydana gelmektedir. Buda duyarlılığın azalmasına neden olmaktadır. Bu girişim, atomlaşma sıcaklığı düşürülerek engellenebilir.

İyonlaşma girişimi, ortama iyonlaşma potansiyali küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler ilave edilerek giderilebilir. Tayini yapılan elemente ait,



eşitlik 1.18'deki denge ile eklenen metalin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle temel düzeydeki metal yönüne kaydırır ve tayin elementinin iyonlaşma girişimi engellenir (Ünsal, 2009; Çandır, 2007).

1.2.5.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim; tayin elementinin çalışılan dalga boyunda absorpsiyon yapan başka bir elementin bulunması sonucu oluşan girişime denir. Spektral girişim, tayin elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışması sonucuna oluşur. Ayrıca katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok

elementli bir lamba kullanılırsa ve bu lamba için tavsiye edilen yarı genişlikleri kullanılmazsa, tayin elementi ile beraber başka bir elementin de rezonans hattı dedektörde gözlenebilir (Güneri, 2012).

Spektral girişimleri engellemek için tayin elementi özütlenerek girişim yapılabilecek matriksten uzaklaştırılmalıdır. Analizi yapılacak örnek seyreltilerek ya da zemin düzeltici sistemler kullanılarak spektral girişimler engellenebilir (Ünsal, 2009).

1.2.5.5. Zemin Girişimi

Zemin girişimi; atomik absorpsiyon spektrofotometre ile yapılan analizlerde, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Tayin elementi atomlarının absorpsiyonunu elde etmek için absorplanan ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan çıkarılmasıyla zemin düzeltmesi yapılmaktadır (Çandır, 2007).

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometre ile yapılan analizlerde zemin düzeltme her zaman gerekli olmasına rağmen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre de zemin absorpsiyonu az görüldüğü için düzeltme işlemine her zaman gerek duyulmayabilir. Zemin düzeltme problemleri UV bölgede daha büyüktür (Yıldız, 2011).

Oyuk katot lambasından gelen ışın, atomik olmayan türler tarafından absorplanarak ya da saçılarak, absorpsiyon sinyalinde beklenmeyen artışların oluşmasına neden olabilir. Böylece bulunan derişim beklenenden daha büyük olabilir. Bu yüzden zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

1. Çift-Hat yöntemi
2. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
3. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi (Tokman, 2007)

1.2.6. AAS Yöntemi İle Kantitatif Tayin

Kantitatif analiz; örnek içerisindeki maddenin derişiminin tayin edilmesine denir. Atomik absorpsiyon spektrofotometre ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin analizi yapılır. Doğada bulunan bütün elementler kendilerine özgü dalga

boyundaki ışını absorplarlar. Bu elementler uyarıldıkları zaman elektronlarının bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatlarını oluştururlar. Spektroskopik analiz yapılırken elementin en yüksek absorpsiyon verdiği dalga boyu belirlenir. Belirlenen dalga boyunda daha küçük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Atomik absorpsiyon spektrofotometre ile kantitatif analiz yapılırken iki yöntem kullanılır. Bunlar; kalibrasyon ve standart katma yöntemleridir (Bayburtlu, 2013).

1.2.6.1. Kalibrasyon Yöntemi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrede kantitatif analiz, absorpsiyon doğrudan değişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek zordur. Bu yüzden analizler için kalibrasyon grafiği çizilir. Bu grafiğin doğrusal olduğu aralıkta çalışılır. Eğer bu aralıkta çalışılmazsa hatalı sonuçlar elde edilir (Şahan, 2012). Bu nedenle bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorpsiyon değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Bu işlemden sonra örneğin absorpsiyon okunarak kalibrasyon grafiği yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur.

1.2.6.2. Standart Katma Yöntemi

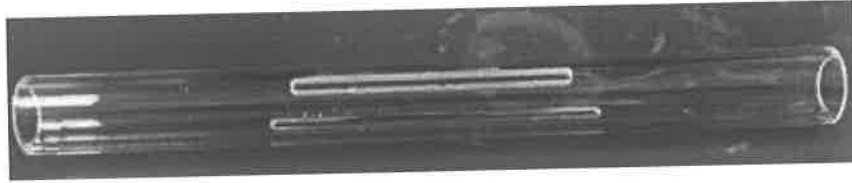
Atomik absorpsiyon spektrofotometrede en çok tercih edilen standart katma yöntemidir. Matris etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde genellikle bu yöntemden yararlanılır. Bu yöntemde, analiz çözeltileri uygun oranda seyreltikten sonra balon jöjelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balon jöjenin hacmine seyreltilip absorpsiyon ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda standart analiz çözeltileri ilave edilir ve balon jöje hacmine tamamlanarak absorpsiyonlar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonların absorpsiyon değerine karşı grafiği çizilir. Çizilen bu grafikte elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorpsiyon eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analiz derişimini verir. Bu standart katma yönteminin başarısı, analitin örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine bağlıdır (Güneri, 2012).

1.2.7. Yarıklı Kuvars Boru (YKB)

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre basit, ekonomik ve kolay uygulanabilir olmasına rağmen ağır metallerin eser miktarları için duyarlı değildir. Duyarlılığı arttırmak için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı yarıklı kuvars borudur. Yarıklı kuvars boru ilk olarak 1977 yılında Wattling tarafından As, Sb, Se, Hg, Pb, Zn, Cd, Bi, Co, Mn, Ag elementlerinin tayinlerinde kullanılmıştır (Bakırdere, 2011; Özcan Gurbetoğlu, 2010).

Kuvars, yüksek sıcaklıklara karşı dirençli ve inert olduğu için kullanımı açısından avantaj sağlamaktadır. Kuvars gözenekli bir yapıya sahip olduğu için atomların ön zenginleştirilmesi için uygun bir ortam hazırlamaktadır. Kuvarsın sert ve kırılğan olmasından dolayı işlenme güçlüğü tek dezavantajıdır.

Atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmaları YKB ile sağlanmıştır ve böylece duyarlılığın artırılabilirdiği de gözlemlenmiştir. Şekil 1.14'te yarıklı kuvars boru görülmektedir.



Şekil 1.14. Yarıklı kuvars boru

Yarıklı kuvars boru, kuvarstan yapılmış olup, çeşitli uzunluklarda giriş ve çıkış yarıkları bulunmaktadır. Bu yarıklar arasında farklı açılar bulunmaktadır. Bu açılar 90° , 120° veya 180° olabilir (Titretir, 2012; Bakırdere, 2011). Şekil 1.15'te YKB-AAS gösterilmektedir.



Şekil 1.15. Yarıklı kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrofotometri

Yarıklı kuvars boru direk olarak bek alevi başlığına bağlı bir metal aksamın üstüne yerleştirilir. Tayini yapılacak olan elemente ait oyuk katot lambasından çıkan ışın demeti yarıklı kuvars borunun içinden geçecek şekilde ayarlanır. Böylece atomlar yarıklı kuvars borunun etrafında toplanırlar ve daha çok atomlaşma sağlanmaktadır. Alevli AAS ile YKB-AAS karşılaştırıldığında duyarlılığın 2-5 kat arttığı gözlemlenmiştir (Titretir, 2012; Ataman, 2008; Bakırdere, 2011; Arslan, 2011).

YKB'nin avantajları;

1. Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür. Bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır.
2. Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabildiği için, girişimlerin azaltılması sağlanır.
3. Hızlıdır.
4. Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur (Ataman; 2008).

1.2.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.2.8.1. Duyarlılık

Bir cihaz veya bir yöntemin duyarlılığı, bir tayin derişimindeki küçük farkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Duyarlılığı iki faktör sınırlamaktadır. Bunlar; kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliğidir. Herhangi iki yöntemin kesinliği eşit ise, kalibrasyon eğrisi daha dik olan yöntem daha duyarlıdır. Benzer şekilde eğer iki yöntemde eğimler eşit ise, daha iyi kesinliği olan yöntem daha duyarlıdır (Skoog ve diğ., 2010).

1.2.8.2. Doğruluk

Yapılan ölçümlerin doğru kabul edilen değere yakınlığına “doğruluk” denir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğruluk; mutlak hata veya bağıl hata ile ifade edilir.

Mutlak hata = Bir x_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = x_i - x_t$ eşitliği ile verilir. x_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer olarak kabul edilen değeridir.

Bağıl hata = Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür.

Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \quad (1.19)$$

1.2.8.3. Kesinlik

Aynı kişi aynı aleti aynı metodu kullanarak birden fazla deney yaptığında elde ettiği sonuçların yakınlığı “kesinliği” verir. Kesinlik aynı zamanda rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik genellikle standart sapma ile verilir (Skoog ve diğ., 2010; Şahan, 2012).

Standart sapma, ölçüm sayısı 20'den fazlaysa veya azsa aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır.

$$G = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad N > 20 \quad (1.20)$$

$$G = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad N < 20 \quad (1.21)$$

Burada;

\bar{x} = Tüm ölçümlerin ortalaması

x_i = Her bir ölçümün sonucu

N = Ölçüm sayısıdır.

1.2.8.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin verimliliği genellikle gözlenebilme sınırı ile tayin edilir. Analiz elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorban değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişime “gözlenebilme sınırı” denir. Gözlenebilme sınırı; duyarlılık ve gürültüye bağlıdır. Zenginleştirme işlemlerinin önemli amaçlarından biride çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Gözlenebilme sınırı (LOD) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$LOD = \frac{3s}{m} \quad (1.22)$$

s = Standart sapma

m = Doğrusal kalibrasyon grafiğinin eğimi (Kendüzler, 2003)

1.2.8.5. Tayin Sınırı

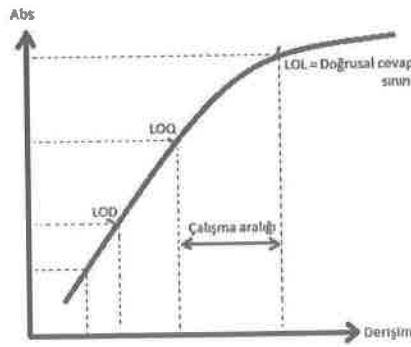
Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayin yapılabileceği derişim, gözlenebilme sınırının 3,3 katı olarak alınır ve bu değere “tayin sınırı” denir. Sağlıklı bir tayin için en az tayin sınırı değeri kadar bir derişim gereklidir (Kendüzler, 2003; Şahan, 2012).

Tayin sınırı (LOQ) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad (1.23)$$

s = Standart sapma

m = Doğrusal kalibrasyon grafiğinin eğimi



Şekil 1.16. Kalibrasyon grafiği çalışma aralıkları

1.3. Bu Çalışma ile İlgili Önceden Yapılan Benzer Çalışmalar

Kendüzler ve arkadaşları; mangan(II) iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesi için Amberlite 36 kolonu kullanılarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Mangan(II) Amberlite 36 kolonu üzerinde tuturulmuştur ve tutunan bu iyonlar 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile geri alındıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimine pH, örnek hacmi, adsorban miktarı, örnek çözeltisi akış hızı, eluent çözelti hacmi, derişimi ve girişim gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Bağlı standart sapma %3, geri kazanma verimi > %95, zenginleştirme katsayısı 200 ve analitik algılama sınırı en düşük 0,245 µg/L olarak bulunmuştur. Langmuin izoterm modeli ile mangan 88 mg/g adsorban üzerinde maksimum tutunma sağlamıştır. Bu yöntem mangan için musluk suyu, ticari doğal içme suyu ve poşet çay örneklerine uygulanarak alevli atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi ile tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddede (çay yaprağı GBW 07605) araştırılmış ve elde edilen sonuçların belgeli değerlerle uyumlu olduğu bulunmuştur (Kendüzler ve diğ., 2006).

Duran ve arkadaşları; katı faz özütleme tekniği için Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Amberlite XAD-2000 kolon dolgu maddesi kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışılan metaller sodyum dietilditiyokarbamat kompleksleri oluşturularak kolona tutturulmuş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin etmişlerdir. Metal kompleksleri 1 mol/L Aseton ve HNO₃ ile elue edilmiştir. Geri kazanma verimine pH, Na-DDTC miktarı, örnek hacmi ve akış hızı, eluent cinsi ve matriks iyonlarının etkileri incelenmiştir. Gözlenebilme sınırları (LOD) 0,08-0,26 µg/L aralığında bulunmuştur. Yöntem üç serifikalı referans maddeye uygulanmış ve doğrulanmıştır. Yöntem çevre ve bazı eser miktardaki örneklerin tayini için uygulanmıştır (Duran ve diğ., 2007).

Jamshidi ve arkadaşları; eser miktardaki Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ metal iyonlarının zenginleştirilmesi için 2-hidroksi-3-((1-H-indol 3-yle) fenil) metil) 1-indol (2-HIPMI)SDS-A kullanılarak seçici hassas bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntem şelatın SDS-A yüklü bu yeni ligandları ile çalışılan metal iyonlarının pH, ligand ve SDS miktarı, eluent çözeltisi (konsntrasyon) ve örnek metal iyonlarının verimlerinin analitik etkileri incelenmiştir. Ekstraksiyon etkinliği > %95 ve standart sapma %5'dir. Bu

yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır (Jamshidi ve diğ., 2011).

Soylak ve Topalak; katı faz özütleme yöntemi için Cd(II) ve Pb(II) çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde pH etkisi, akış hızı, geri alma çözeltisi ve örnek hacmi incelenmiştir. Alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metallerinde hiçbir girişim etkisi olmadığı belirlenmiştir. Cd(II) ve Pb(II) gözlenebilme sınırı (LOD) 0,8 ve 6,6 µg/L ve zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur. Bu yöntemin doğruluğu standart referans madde ile kontrol edilmiştir. Daha sonra bu yöntem Cd ve Pb için doğal su ve gıda örneklerine uygulanmıştır (Soylak ve Topalak, 2014).

Ngila ve Namngongo; bu çalışmada dizel ve benzin örneklerinde Cd, Cu, Fe, Pb ve Zn'un eser miktardaki tayini için basit ve etkili bir metod geliştirilmiştir. Bu çalışma girişim etkisi ve analitin zenginleştirilmesi boş fiber-katı faz mikroekstraksiyonu (HF-SPME) ile gerçekleştirildikten sonra indiktüf eşleşmiş plazma kütle spektrometre kullanılmıştır. HF-SPME yönteminin optimizasyonu iki seviyeli tam faktöriyel ve merkezi bileşik tasarımlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca örnek çözeltisinin pH'sı, alıcı faz miktarı, ekstraksiyon süreci ve geri alma çözeltisi derişimi optimize edilmiştir. Optimize edilmiş dnyesel koşullar altında kesinlik \leq %3 (C=10 µg/L, n=15), gözlenebilme sınırı 0,1-0,3 µg/L, tayin sınırı 0,3-0,9 µg/L ve maksimum zenginleştirme faktörü 30 olarak bulunmuştur. HF-SPME yöntemi; gerçek benzin ve dizel örneklerinde eser metallerin tayini için uygulanmıştır (Ngila ve Namngongo, 2014).

Karadaş ve Kara; Amberlite XAD-4 reçinesine -C=N- gruplarıyla 8-hidroksi-2-kuirolin karboksaldehit bağlanarak yeni şelatlama reçinesi geliştirilmiştir. Sentezlenen reçine IR ile karakterize edilmiş ve Cd, Co, Cu, Pb, Mn ve Ni tayininde mini dolgulu kolonlarla bağlantılı zenginleştirme sistemi kullanılmıştır. Geliştirilen reçine üzerine tutunan metal iyonları 1,0 mol/L HNO₃ ile geri kazanılmış ve doğrudan FAAS ile tayin edilmiştir. Metal absorpsiyonu için optimum kimyasal ve hidrodinamik koşullar araştırılmıştır. Gözlenebilme sınırı (3σ) 10 mL örnek de Cd için 0,14 µg/L, Cu için 0,35 µg/L, Mn için 0,26 µg/L, Co için 0,70 µg/L, Ni için 0,72 µg/L ve Pb için 2,92 µg/L'dir. Zenginleştirme faktörü Cu(II) için 22,3, Mn(II) için 24,7, Co(II) için 23,2, Pb(II) için 24,1, Ni(II) için 20,2 ve Cd(II) için 27,6'dir. Önerilen yöntem su ve gıda örneklerine ayrıca sertifikalı referans maddelere başarıyla uygulanmıştır (Karadaş ve Kara, 2013).

Elci ve arkadaşları; bu çalışmada bazı su örneklerinde Fe(III), Pb(II) ve Cr(III)'ün ayrılma-zenginleştirilmesi için Amberlite XAD-2000 reçine dolgulı kolon kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Kolona tutunan analit iyonları 0,5 mol/L HNO₃ ile elue edilmiştir. Atık sudaki analitler atomik absorpsiyon spektrometre ile belirlenmiştir. Yöntemin verimliliğine pH, reçine miktarı, örnek hacmi, akış hızı, eluent cinsi ve çeşitli iyon etkileri gibi bazı parametreler değerlendirilmiştir. Optimum çalışma koşulları altında geri kazanım %100±1 Fe, %96±1 Pb ve %93±2 Cr olduğu bulunmuştur. Bağlı standart sapma ve hatalar sırasıyla %2 ve %5'den daha azdır. Üç standart sapmaya göre gözlenebilirlik sınırı Fe, Pb ve Cr için sırasıyla 0,32, 0,51 ve 0,81 µg/L olarak bulunmuştur. Bu yöntem kaplıca suyu ve içme suyu örneklerinde Fe, Cr ve Pb belirlenmesinde uygulanmıştır (Elci ve diğ., 2008).

Pourreza ve Naghdi; bu çalışmada yeni bir katı faz adsorbanı olarak silisyum karbür nanopartiküller kurşun iyonlarının zenginleştirilmesinde uygulanmıştır. Silisyum karbür nanopartiküller üzerinde adsorbe edilen Pb(II) iyonları nitrik asit ile geri kazanılarak atomik absorpsiyon spektrometre ile belirlenmiştir. Katı faz ekstraksiyon koşulları da optimize edilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0,4 ng/mL'lik bir tayin sınırı ile 2-150 ng/mL (r=0,9995) aralığında doğrusal olmuştur. 20 ng/mL Pb(II)'in sekiz ölçüm için standart sapma %1,3'dir. Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesi 156,2 mg/g'dir. Bu yöntem farklı örneklerde Pb(II) belirlenmesi için uygulanmıştır (Pourreza ve Naghdi, 2014).

Baytak ve Türker; kurşun ve nikel elementleri, Ambersob-572 içeren bir kolon kullanılarak sulu örnek çözeltileri etilendiamintetraasidikasit kompleksleri ile zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) ile belirlenmiştir. pH değeri, katı faz miktarı, eluent çözeltisi ve örnek akış hızı analitlerin kantitatif geri kazanımı için optimize edilmiştir. Analitlerin geri kazanımı için girişim etkisinde araştırılmıştır. Optimum koşullar altında %95 güven seviyesinde Pb ve Ni kazanımları sırasıyla %99±2 ve %97±3' dir. Pb ve Ni sırasıyla 75 kat (750 mL örnek çözelti ve 10 mL eluent kullanılarak) ve 50 kat (500 mL örnek çözelti ve 10 mL eluent kullanılarak) önderiştirme elde edilmiştir. Analiz süresi (zenginleştirme faktörü 75 elde edilmesi için) yaklaşık 4,5 saattir. Bu zenginleştirme faktörü uygulanarak Pb ve Ni için analitik gözlenebilirlik sınırları sırasıyla 3,65 ve 1,42 ng/mL olarak bulunmuştur. Adsorban kapasitesi Pb ve Ni için sırasıyla 0,17 ve 0,21 mmol/g olarak bulunmuştur.

Genellikle gerçek su numuneleri içinde bulunan girişim yapan Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve Na^+ katyonlar çalışılmıştır. Bu yöntem kurşun ve nikel için maydanoz, yeşil soğan, deniz suyu ve atık su numunelerinin tayininde uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu Pb ve Ni için standart referans çay yaprağı örnekleri (GBW-07605) ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar sertifikalı değerler ile iyi bir uyum göstermiştir (Baytak ve Türker, 2006).

Yıldız ve arkadaşları; doğal su ve gıda örneklerindeki bakır, kurşun ve demir tayini için sunulan yeni bir katı faz özütleme yöntemi belirlenmiştir. Mini bir kromotografik kolonda 1-feniltiyosemikarbazid (1-PTSC) ve Dowex Optipore L-493 reçinesi adsorban olarak kullanılmıştır. Analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için pH, adsorban miktarı, eluent, örnek hacmi vb. analitik koşullar incelenmiştir. Analit iyonları için geri kazanma değerleri %95'in üzerinde olmuştur. Alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile bakır, kurşun ve demir tayini yapılmıştır. Analit iyonlarının geri kazanıma bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin etkileri incelenmiştir. Önderiştirme faktörü 62,5'dir. Gözlenebilirlik sınırı 0,64 $\mu g/L$ bakır, 0,55 $\mu g/L$ kurşun ve 0,82 $\mu g/L$ demirdir. Standart sapma değeri %6'dan daha düşük olduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde (GBW-07605 Çay) ile tespit edilmiştir. Yöntem bakır, kurşun ve demirin belirlenmesi için art arda su, peynir, ekmek, bebek mamaları, pekmez, bal, süt ve kırmızı şarap mikrodalgada parçalandıktan sonra yiyecek örneklerine uygulanmıştır (Yıldız ve diğ., 2011).

Wang ve arkadaşları; adsorban olarak grafen dolgulu bir kolon da ditizon reaktif şelat olarak kullanılarak eser miktardaki kurşun zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir. Ekstraksiyon ve kompleks oluşumu üzerinde bazı etkili parametreler seçilmiş ve optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında kalibrasyon grafiği 0,61 $\mu g/L$ gözlenebilirlik sınırı ile 10,0-600,0 $\mu g/L$ konsantrasyon aralığında doğrusaldır. 20,0 ve 400,0 $\mu g/L$ Pb'un on tekrarlanan ölçümler için bağıl standart sapması sırasıyla 3,56 ve 3,25%'dir. Karşılaştırmalı çalışmalarda grafenin C 18 silika, grafit, karbon ve tek ve çift duvarlı karbon nanotüpleri Pb ekstraksiyonu da dahil olmak üzere diğer adsorbanlardan daha üstün olduğunu göstermiştir. Önerilen yöntem çevre, su ve sebze örneklerinin analizine başarılı bir şekilde uygulanmıştır. 95,3-100,4% aralığı üzerinde iyi bir verim elde edilmiştir. Sadece bu çalışma örnek zenginleştirilmesi için kullanışlı bir yöntem

önermekte değil aynı zamanda analitik süreçlerde mükemmel bir sobent malzemesi olarak grafen büyük bir potansiyel ortaya koymaktadır (Wang ve diğ., 2012).

Karadaş ve arkadaşları; kadmiyum, kobalt, bakır, kurşun ve manganın önce Amberlite XAD-4 reçinesine 2,6-piridindikarboksialdehit uygulamasıyla fonksiyonelleştirilip sentezi ve karakterizasyonu için on-line bir sistem olan alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) kullanılarak belirlenmesi önerilmiştir. Moddifiye edilmiş reçine üzerinde tutunan metal iyonları 1,0 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanılarak geri alınmış ve sıvı enjeksiyon sisteminin kullanıldığı bir FAAS cihazının nebulizör-brülör sistemine doğrudan aşırmıştır. Su numunesi yükleme hacmi 10 mL kullanılarak gözlenebilme sınırı (3σ) 0,13 µg/L Cd, 0,29 µg/L Cu, 0,23 µg/L Mn, 0,58 µg/L Co ve 2,19 µg/L Pb olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörleri (Co ve Mn için) 23,6-28,9 arasında değişmektedir. Önerilen yöntem referans maddeye doğal su örneklerinde analitlerin belirlenmesine başarıyla uygulanmış ve rapor edilmiştir (Karadaş ve diğ., 2013).

Khazaeli ve arkadaşları; bu çalışmada Amberlite XAD-4 salisikosit ile bir azo bağı yoluyla sentezlenmiş ve bu yeni kenetleme reçinesi su örneklerinde Pb, Cu, Ni, Co ve Zn zenginleştirilmiştir. Reçine taramalı elektron mikroskobu, element analizi, fourier transform kızılötesi spektrometre ve termogravimetrik analizle karakterize edilmiştir. Metal iyonlarının belirlenmesi alevli atomik absorpsiyon spektrometreyle gerçekleştirilmiştir. Metal iyonu emilimi dengeye 30 dakika içinde ulaşmıştır. Zenginleştirme faktörü 500 mL'lik bir numune için 50'dir. Emdirilen metal iyonları ≥ 90% desorpsiyon geri kazanımı ile 10 dakika içinde 0,5 mol/L 10 mL HNO₃ ile elue edilmiştir. Bu yeni yöntemde R.S.D. %1,4 (n=5)'den az ve ≥ %93 geri kazanımı ile tüm metal iyonları için iyi bir doğruluk verdi. Gözlenebilme sınırı sırasıyla Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) için 0,15, 0,18, 0,18, 0,21 ve 0,19 µg/L'dir (Khazaeli ve diğ., 2013).

Ghaedi ve arkadaşları; çok duvarlı karbon nanotüp'e bis(5-bromosalisilinden)-1,3-propandiamin (BBSPN) emdirilerek eser miktardaki Pb²⁺ iyonunun belirlenmesinde adsorban olarak kullanılmış ve zenginleştirilen analit alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) ile tayin edilmiştir. Pb²⁺ iyonları verimleri üzerine pH, ligand ve adsorban türü ve şartları eluent ve örnek hacmi gibi analitik parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Pb²⁺ iyonunu tamamen adsorbe edebilmek için 0,015 g ligand ve 0,100 g

adsorban kullanılır ve bu yeni sorbentte Pb^{2+} iyonunun ayrılması için en uygun pH değeri 6'dır. 5,0 mL 2 mol/L HNO_3 çözeltisi geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Yöntem özellikle turp, sebze, patates ve domates örneklerinde kurşun tayini için %4,0'dan az bağıl standart sapma ile yüksek önderiştirme verimliliğine sahiptir (Ghaedi ve diğ., 2014).

Özcan ve arkadaşları; kolonda zenginleştirme için çok duvarlı karbon nanotüpler üzerinde Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) katı faz özütleme yöntemi kullanılmıştır. Karbon nanotüp üzerinde adsorpsiyon pH 9,0'da kantitatif olarak elde edilmiştir. Daha sonra kolon üzerinde tutunan analit nicel olarak aseton içinde 1 mol/L HNO_3 ile geri kazanılmıştır. Çözeltinin pH, eluent tipi, örnek hacmi, eluent akış hızları, matris iyonları vb. analitik parametre etkileri sunulan yöntemin optimizasyonu için incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 20 olarak hesaplanmıştır. Analit iyonları için gözlenebilir sınırları 3,5 $\mu g/L$ (Mn)-8,0 $\mu g/L$ (Pb) aralığında bulundu. Sunulan yöntemin doğruluğu TMDA-54,4 kuvvetlendirilmiş göl suyu ve HR-1 ırmak tortusu isimli sertifikalı referans maddelerin analizi ile kontrol edilmiştir. Yöntem çevresel örneklerde analit iyonlarının tayini için uygulanmıştır (Göllü Özcan ve diğ., 2010). Ghaedi ve arkadaşları; bu çalışmada gıda numunelerinde toksik metallerin aynı anda tayini için hassas ve basit olan katı faz özütleme yöntemini kullanılmıştır. Sodyum dodesil sülfat (SDS) kaplı alüminyum oksit üzerinde bis(2-hidroksi)-1,3-propandiamin (BHAPN) ile şelatlı bu yöntem çinko, nikel, demir ve kurşunun adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Modifiye edilmiş bir katı faz üzerinde tutunan analit iyonları 8 mL 4 mol/L HNO_3 ile geri kazanılmıştır. Analit tayinleri alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Bazı metal iyonları ve anyonların analit iyonları verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Önerilen yöntem İran' da ki bazı geleneksel gıda örneklerinde bulunan bu eser ve toksik metallerin tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Ghaedi ve diğ., 2009).

Divrikli ve arkadaşları; bu çalışma eser miktarda Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının zenginleştirilmesi için basit ve doğru bir yöntem tanımlanmıştır. Zenginleştirme yöntemi Amberlite XAD-7 p-ksilenol mavi şelatlarının tutulmasına dayanmaktadır. Amberlite XAD-7 tutunan analitler 1 mol/L HCl kullanılarak geri kazanılmıştır. Reaktif miktarı, pH ve eluent tipi de dahil olmak üzere analitik parametrelerin etkileri incelenmiştir. Gözlenebilir sınırları Fe, Pb ve Cr için sırasıyla

3,07, 18,6 ve 3,27 µg/L olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu bir elektrolitik bakır tel numunenin analizi ile kontrol edilmiştir. Bağıl hata %5'den azdır. Önerilen yöntem %10'dan az standart sapma ile denizli su örneklerinde Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) belirlenmesinde %95'den fazla geri kazanım sağlanmıştır (Divrikli ve diğ., 20007).

Mendil ve arkadaşları; kadmiyum(II), kurşun(II), mangan(II), krom(III), nikel(II) ve kobalt(II) ayrılması ve zenginleştirilmesi için *Bacillus thuringiensis israelensis* bakterisi yeni bir katı faz olan Chromosorb 101 üzerinde sabitleyerek bunu çevresel örneklerde sunmuştur. Sulu çözeltilerin pH değeri, örnek hacmi, eluent tipi vb. analitik parametreler analitlerin kantitatif geri kazanımı için araştırılmıştır. Analitlere etki eden bazı metal iyonlarının etkileri incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, analit iyonları için gözlenebilme sınırı 3σ 0,37-2,85 µg/L aralığındadır. Geliştirilen yöntemin doğruluğu IAEA 336 Liker ve NIST SRM 1573a domates sertifikalı maddeler kullanılarak teyit edilmiştir. Bu yöntem aynı zamanda kırmızı şarap, pirinç ve konserve balık örneklerine ve deniz suyu, kaynak suyu ve idrar örneklerindeki analitlerin belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Mendil ve diğ., 2008).

Yaman; alevli atomik absorpsiyon spektrometre duyarlılığını arttırmak için yarıklı kuvars tüp atom tuzaklarının çeşitli tasarımlarını incelenmiştir. Bu çalışılan tasarımlar çap uzunluğu ve kuvars tüplerin üst bölümünün uzunluğunu içermektedir. 5 ve 6 mm çapında ve 2,3 cm üst yarığa sahip tüpler kullanılarak kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) için sırasıyla 6 ve 10 kat duyarlılık artışı olmuştur. Yöntem optimize edildikten sonra Pb ve Cd için tayin sınırı sırasıyla 35 ve 4 ng/mL olduğu bulunmuştur. Bu teknik kanserli (malingn) ve kansersiz (adenoma) insan tiroid dokularında Pb ve Cd konsantrasyonları belirlemek için uygulanmıştır (Yaman, 2005).

Kaya ve Yama; bu çalışmada analit iyonlarının ışın yolunda kalma süresini artırılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrede atom yakalama kullanılarak duyarlılık artışı incelenmiştir. Bu amaçla yarıklı kuvars tüp için çeşitli parametreler incelenmiştir. İncelenen bu parametreler iç çap, üst bölümün uzunluğu ve kuvars tüp duvar kalınlığıdır. İç çapı 6 mm, üst yarığın uzunluğu 1,0 cm ve duvar kalınlığı 1,5 mm olan kuvars tüp ile kurşun, kadmiyum ve bakır için sırasıyla 7 kat, 13 kat ve 3 kat duyarlılık artışı olmuştur. Optimize edilmiş yöntemle tayin sınırı Pb 30 ng/mL ve Cd 3 ng/mL ve Cu 30 ng/mL olarak bulunmuştur. Bu teknik bitki, çimento ve tekstil sanyii

evresinde alınan farklı rneklerle Pb, Cd ve Cu konsantrasyonlarının belirlenmesi için uygulanmıştır (Kaya ve Yaman, 2008).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Cihaz ve Malzemeler

2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre

Bu çalışmada, UNICAM 939 marka alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanıldı. Işın kaynağı olarak UNICAM marka oyuk katot lambası, zemin absorpsiyonunu düzeltmek için döteryum lambası ve atomlaştırıcı ortam olarak hava-asetilen alevi kullanıldı. Çalışılan kurşun elementi için deneysel parametreler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. AAS ile kurşun elementi için deneysel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA	Asetilen akış hızı, L/min
Pb	217,0	0,5	10,0	1,2

Bu çalışmada ayrıca yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre de kullanıldı. Yarıklı kuvars borunun uzunluğu 12 cm, alt yarığı 5 cm, üst yarığı 4 cm ve iç çapı 1 cm' dir. Çalışılan kurşun elementi için deneysel parametreler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. YKB-AAS ile kurşun elementi için deneysel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA	Asetilen akış hızı, L/min
Pb	217,0	0,5	10,0	1,0

2.1.2. pH Metre

Bu çalışmada çözeltilerin pH ölçümleri için Thermo marka ORION STAR model pH metre kullanıldı.

2.1.3. Etüv

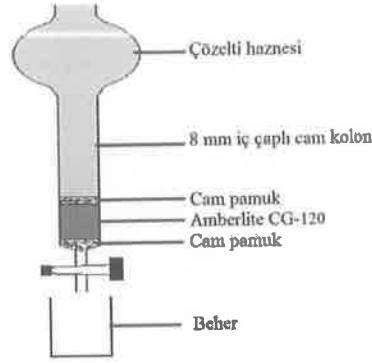
Kimyasal madde ve cam malzeme kurutulmasında Memmert marka UN-110 model etüv kullanıldı.

2.1.4. Damıtık Deiyonize Su Cihazı

Çalışmalarda Puris marka Expe-UP Series model deiyonize su cihazından üretilen su kullanıldı.

2.1.5. Adsorpsiyon Kolonu

Bu çalışmada çalışılan elementin zenginleştirilmesi Amberlite CG-120 dolgulu kolon kullanılarak adsorpsiyon tekniği ile yapıldı. Çözelti haznesi 250 mL ve iç çapı 8 mm olan 15 cm uzunluğunda cam kolon kullanıldı. Deneyde kullanılan kolon Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kurşun zenginleştirilmesinde kullanılan cam kolon

2.1.5.1. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması

Bu çalışma için daha önce temizlenip kurutulmuş bir cam kolon alındı. Bu cam kolonun en altına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Amberlite CG-120 adsorbanından 0,3 g alındı ve üzerine de cam pamuğu yerleştirildi. Adsorbanın çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için adsorbanın altına ve üstüne bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Daha sonra kolon sırasıyla saf etanol, 4 mol/L HNO₃, 4 mol/L HCl çözeltileri ve damıtık deiyonize su kullanılarak yıkandı. Böylece kolon kullanıma hazırlandı.

2.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Bu çalışmada kullanılan çözeltiler analitik saflıkta, metal tuzları ve çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit gibi) deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler polietilen kaplarda muhafaza edildi.

2.2.1. Amberlite CG-120

Bu çalışmada adsorban olarak ticari adı Amberlite CG-120 olan bir reçine kullanıldı.

2.2.2. Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su da 0,161 g $Pb(NO_3)_2$ (Merck) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.3. Kurşun Stok Çözeltisi, 50 mg/L'lik

Kurşun için hazırlanan stok çözeltiden (Madde 2.2.2) 5 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.4. Mangan Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,308 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.5. Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,484 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.6. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,393 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.7. Alüminyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,895 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.8. Magnezyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 1,055 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Riedel-de Haën) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.9. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,367 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.10. Potasyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,259 g KNO_3 (Merck) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.11. Sodyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,254 g NaCl (Sigma-Aldrich) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.12. Kobalt Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,341 g $Co(NO_3)_2$ (Merck) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.13. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Deiyonize su 0,208 g $ZnCl_2$ (Merck) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 4,14 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 8,28 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.16. Hidroklorik asit çözeltisi, 4,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Riedel-de Haën) 16,56 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 0,35 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.18. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 1,73 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.19. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 3,46 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.20. Nitrik asit çözeltisi, 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 34,8 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı.

2.2.21. Nitrik asit çözeltisi, 3,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 20,77 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.22. Nitrik asit çözeltisi, 4,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 13,85 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

2.2.23. Perklorik asit çözeltisi, 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,53 g/mL olan %61'lik (m/m) perklorik asit çözeltisinden (Merck) 21,54 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.24. Saf etanol

Riedel-de Haën markalı saf etanol kullanılmıştır.

2.2.25. Model Çözelti

Bu çalışmada 25 µg Pb²⁺ iyonu içeren 25 mL'lik örnek çözeltiler kullanıldı. Kurşun iyonu için stok çözeltiden (Madde 2.2.3) 0,5 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 25 mL'ye tamamlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada, hazırladığımız örnek çözeltileri en uygun şartlarda Amberlite CG-120 dolgulu kolondan yaklaşık 1 mL/min hızla geçirildi. Böylece kolonda tutunan iyonlar, yine belirlenen bir geri alma çözeltisi ile geri alındı. Süzüntü ve geri alma çözeltilerini 10 mL'lik polietilen kaplara alınarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile tayin edildi.

Kurşun iyonu adsorbanda %100 tutunur ve önceden belirlenen geri alma çözeltisi ile %100 geri kazanılırsa, geri alma çözeltisi içinde tayin sonucu teorik olarak bulunması gereken derişim 5 mg/L'dir. Geri kazanma verimi deneysel olarak bulunan değerin teorik olarak bulunan değere oranının yüz ile çarpılmasıyla hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi, } (\%R) = \frac{\text{AAS ile bulunan derişim} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)} \times 100 \quad (2.1)$$

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ve yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrometre ile yapılan tayinlerde ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri çizildi. Kalibrasyon grafiği çiziminde kullandığımız kalibrasyon çözeltileri, geri alma çözeltisi kullanılarak hazırlandı. Böylece, kurşunun geri alma çözeltisindeki ortamı ve kalibrasyon çözeltilerinin ortamı birbirine benzetildi.

2.4. Deneyler ve Sonuçları

Bu çalışmanın amacı, kurşun elementinin Amberlite CG-120 dolgulu kolon ve yarıklı kuvars boru kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için yeni bir yöntem

geliştirmektedir. Bu yüzden kurşun elementi için en uygun zenginleştirme şartları araştırıldı.

Kurşun elementinin zenginleştirilmesi için ön çalışmalar yapıldı ve Amberlite CG-120'de kurşun tutunduğu için kompleksleştirici ajanlar kullanılmadan çalışmalara devam edildi.

Geri kazanma verimini etkileyecek faktörler araştırıldı. Bu faktörlerden en önemlisi kurşunun adsorban yüzeyinde hangi pH'da tutunacağıdır. Diğer faktör ise adsorban yüzeyinde tutunan kurşunun geri kazanılmasında kullanılan çözeltilerin cinsi ve derişimidir. En uygun pH'yi belirlemek için geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH aralığı belirlendi. Çalışma pH'si olarak ise, bulunan aralığın en küçük pH değeri seçildi. Bunun nedeni, yüksek pH değerinde çökmenin olabilmesi ve genellikle gerçek örneklerde çözeltilerin asidik ortamda hazırlanmasıdır.

En uygun geri alma çözeltilerinin cinsi ve derişimi de araştırıldı. Literatürde bulunan birçok geri alma çözeltisi denendi. Daha önceden belirlenen en uygun pH'de en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi belirlendi.

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Çözeltinin akış hızı kolon tekniğinde tayin süresini belirleyen en önemli etkidir. Bu yüzden elementin yeterli tutunabilmesi için en yüksek akış hızları belirlendi.

Geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi araştırıldı. Kurşun elementinin yeterli tutunabilmesi için kolonda kullanılacak adsorban miktarının da yeterli olması gerekmektedir.

Geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi araştırıldı. Böylece ne kadar düşük derişimlerde zenginleştirme yapılabileceği belirlendi. Daha sonra ise geri kazanma verimine girişim etkileri araştırıldı. Gerçek örneklerde çözelti ortamında birçok iyon bulunmaktadır. Bu iyonların geri kazanma verimine etkisi olabilmektedir. Bu nedenle gerçek ortamda girişim yapabileceğini düşündüğümüz iyonların bozucu etki yapıp yapmadıkları incelendi.

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılarak kurşun için en uygun çalışma aralığı belirlendi. Bunun için asetilen akış hızı ve yükseklik optimizasyonları yapıldı. Daha sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile yarıklı kuvars boru beraber kullanılarak duyarlılık artışı sağlandı. Yarıklı kuvars boru daha fazla duyarlılık sağlayan hızlı, basit ve pahalı olmayan bir sistemdir. Yarıklı kuvars borulu sistem içinde

tekrar asetilen akış hızı ve tüpün bek alev başlığından yüksekliği optimizasyonu yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu yöntem ticari doğal içme suyuna uygulandı.

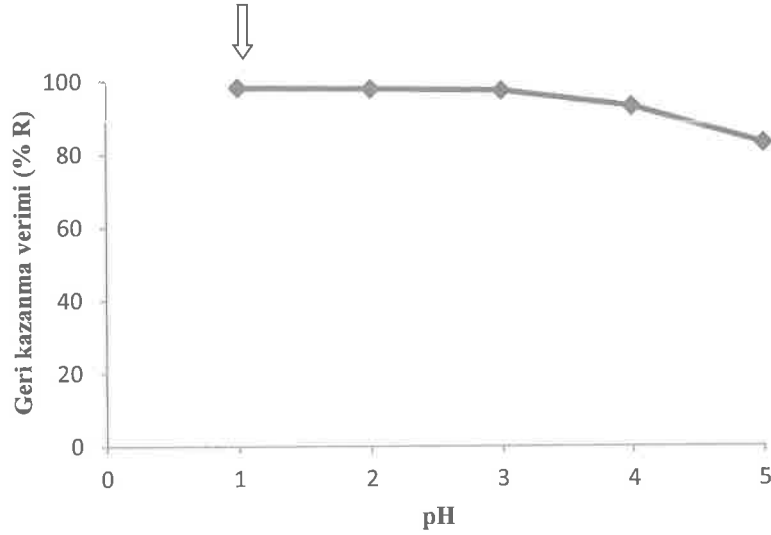
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Kurşunun Zenginleştirilmesi

Kurşun iyonunun zenginleştirilmesinde Amberlite CG-120 adsorbani kullanılarak yeni bir ybntem geliŐtirildi. Bu nedenle kurşun tayini iwin en uygun zenginleştirme Şartları araştırıldı. Sulu ortamda eser dzyeyde bulunan kurşun da daha fazla duyarlılık artışı sağlamak iwin yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ybntemi kullanıldı.

3.1.1. pH'nin kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Maksimum geri kazanmanın hangi pH'de gerwekleŐtiđini belirlemek iwin 50 μg Pb^{2+} iyonları bulunan 25 mL'lik model wozeltelerinin istenilen pH' leri hidroklorik asit ve amonyak wozelteleri ile ayarlandıktan sonra 0,5 g Amberlite CG-120 iweren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geawirildi. Adsorbanda tutunan Pb^{2+} iyonları 10 mL 2 mol/L HNO_3 ile geri alındıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ybntemi ile tayin edildi. Bulunan geri kazanma verimlerinin pH ile deđiŐimini Şekil 3.1'de gbwsterilmiŐtir.

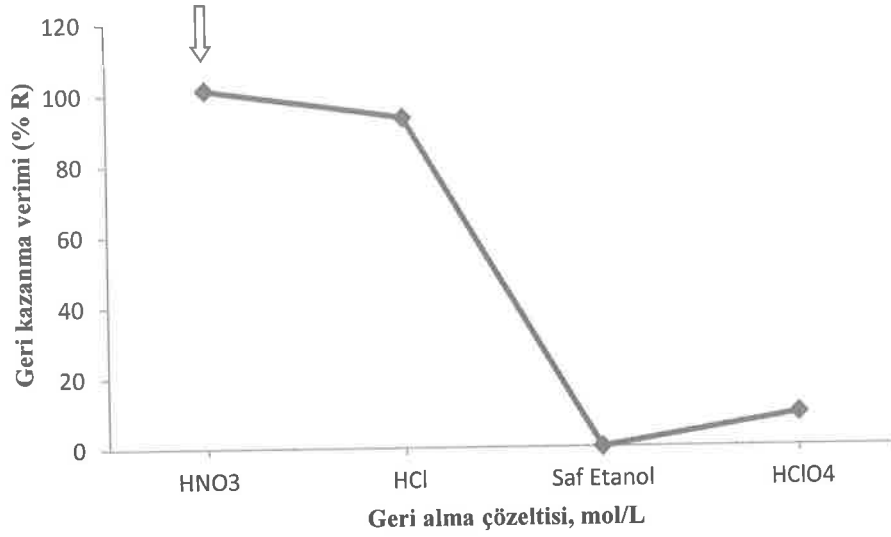


Şekil 3.1. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine pH' nin etkisi

Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi kurşun pH 1-5 aralığında geri kazanılabilmektedir. pH 4-5'de geri kazanma verimi daha düşüktür. Gerçek örnek çözeltileri genelde asidik ortamda olmaları ve bazik ortamlarda çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı, çalışmamızda pH olarak geri kazanma veriminin ve asitliğin en yüksek olduğu pH seçildi. Bu nedenle de kurşun için çalışma pH'si 1 olarak belirlendi ve sonraki çalışmalarda bu pH değeri kullanıldı.

3.1.2. Geri alma çözeltilisinin kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltisi için ilk önce içerisinde $50 \mu\text{g Pb}^{2+}$ iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler daha önceden belirlendiği gibi hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Hazırlanan çözelti 0,5 g Amberlite CG-120 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Daha sonra adsorbanda tutunan kurşun iyonları farklı geri alma çözeltileri ile geri alınarak kurşunun geri kazanma verimine etkileri araştırıldı. Geri alma çözeltileri olarak 2,0 mol/L HNO_3 , HCl , etanol ve HClO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Geri alınan bu çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Geri alma çözeltilerinin geri kazanma verimlerine etkisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



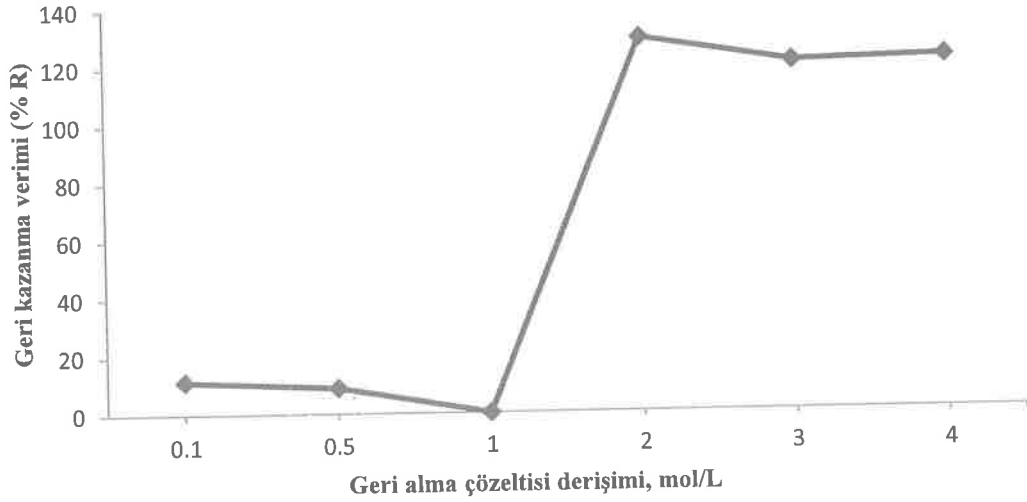
Şekil 3.2. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi (HNO₃, HCl, etanol ve HClO₄ çözeltilerinin derişimleri 2,0 mol/L'dır)

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi adsorban kolonunda tutunan kurşun HCl ve HNO₃ çözeltileri ile yüksek miktarda geri kazanım sağlanmıştır. Ancak HClO₄ ve etanol çözeltileri ile istenilen geri kazanım sağlanamamıştır. Şekil 3.2 incelendiğinde en yüksek kantitatif geri kazanım verimi 2 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarımızda, adsorbana tutunan kurşunun geri alınması için HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.

3.1.3. Geri alma çözeltisinin derişimi ve hacmi

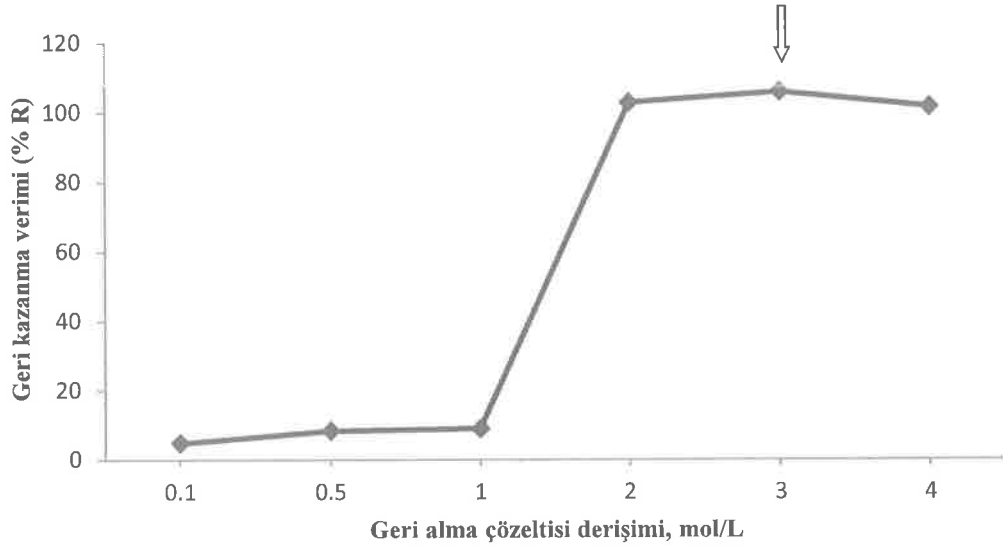
Geri alma çözeltisinin derişimi ve hacmini belirlemek için ilk olarak içerisinde 50-25 µg Pb²⁺ iyonu bulunan, 25 mL'lik model çözeltiler daha önceden belirlendiği gibi hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Hazırlanan bu çözelti 0,5 g Amberlite CG-120 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Daha sonra adsorbana tutunan kurşun 5-10 mL'lik farklı derişimlerdeki HNO₃ çözeltileri ile geri alındı ve alevli atomik

absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Geri alma çözeltisinin derişimi ve hacminin kurşunun geri kazanma verimine etkileri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (Geri alma çözelti hacmi = 10 mL)

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi 10 mL geri alma çözeltisinin farklı derişimleri incelenmiştir. 10 mL 2, 3 ve 4 mol/L HNO₃ derişimlerinde kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. 1 mol/L ve daha düşük HNO₃ derişimlerinde ise kantitatif geri kazanım sağlanamamıştır. "Geri alma çözeltisinin hacminin küçük olması zenginleştirme faktörünü artırır." Bu nedenle yine farklı derişimlerdeki 5 mL HNO₃ çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi de araştırılmıştır.

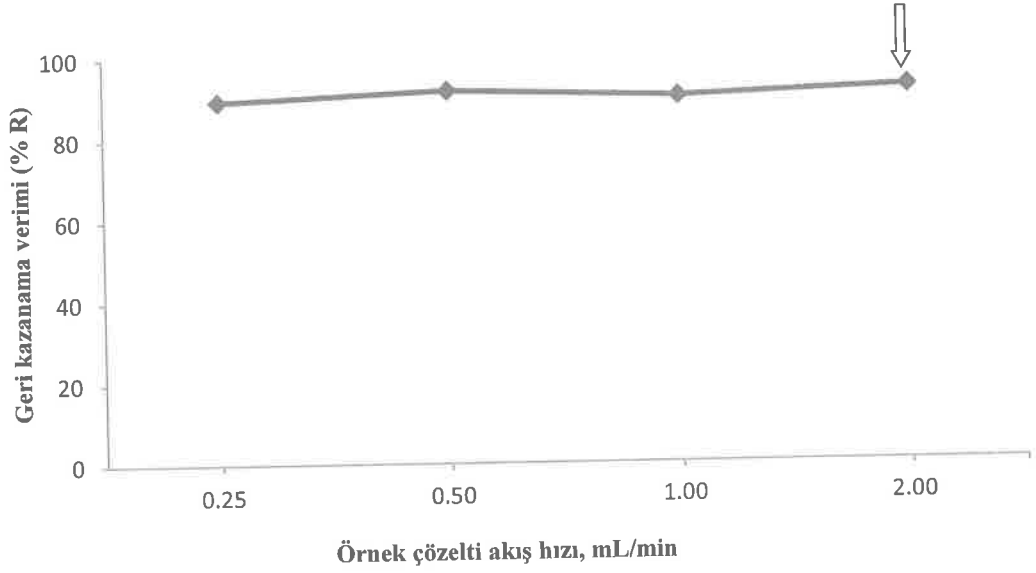


Şekil 3.4. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (Geri alma çözelti hacmi = 5 mL)

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi 5 mL geri alma çözeltisinin farklı derişimleri incelenmiştir. 5 mL 2, 3 ve 4 mol/L HNO₃ derişimlerinde geri kazanma verimi kantitatifdir. 1 mol/L ve altındaki derişimler de ise kantitatif geri kazanım elde edilememiştir. Gerçek numunelerle çalışıldığında geri kazanım için 2 mol/L HNO₃ derişimi yetersiz kalabilir. Bu yüzden 5 mL 3 mol/L HNO₃ geri alma çözeltisi olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu çözelti kullanılmıştır.

3.1.4. Örnek çözeltisi akış hızının kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Önceden belirlenen en uygun şartlarda kurşunun geri kazanma verimine, örnek çözeltinin akış hızının etkisi incelendi. İçerisinde 25 µg Pb²⁺ iyonu bulunan 25 mL'lik örnek çözeltiler daha önceden belirlendiği gibi hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 0,5 g adsorban içeren kolondan 0,25-2 mL/min'lik hızlarla geçirildi. Geri alınan çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Örnek çözelti akış hızının geri kazanma verimlerine etkisi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



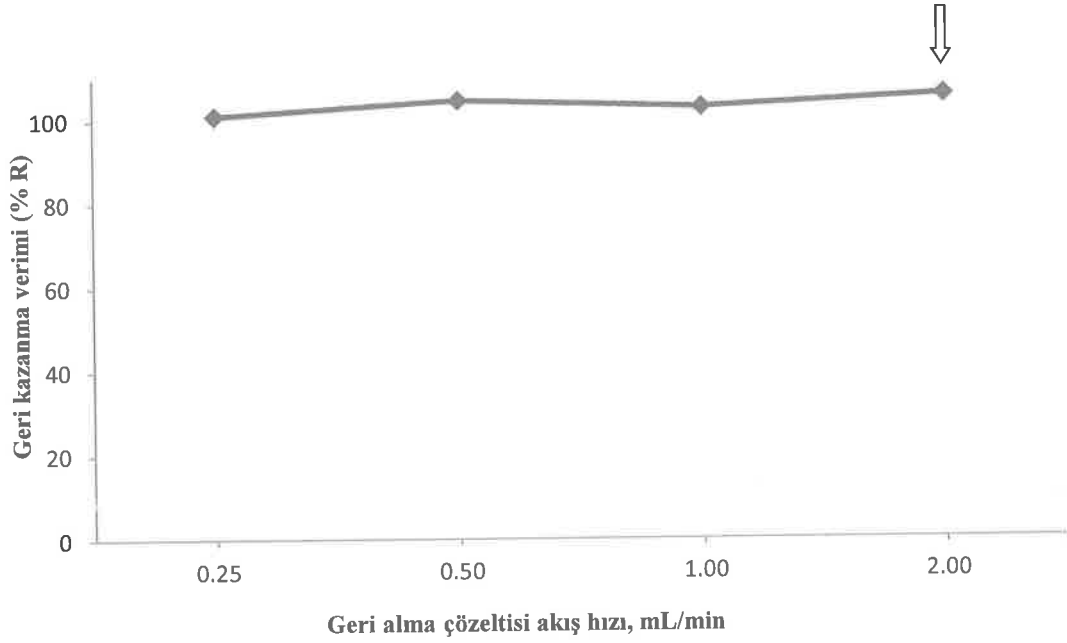
Şekil 3.5. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi çözeltiler 0,25-2 mL/min'lik akış hızıyla adsorban kolonundan geçirildiğinde kurşun geri kazanılmaktadır. Bu yüzden zenginleştirme işleminde daha az zaman harcanması için kurşun içeren örnek çözelti kolondan 2 mL/min'lik akış hızı ile geçirilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu akış hızı kullanılmıştır.

3.1.5. Geri alma çözeltisi akış hızının kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Önceden belirlenen en uygun şartlarda kurşunun geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi de incelendi. İçerisinde 25 µg Pb²⁺ iyonu bulunan 25 mL'lik model çözeltiler daha önceden belirlendiği gibi hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 0,5 g adsorban içeren kolondan 2 mL/min'lik hızla geçirildi. Daha sonra 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile 0,25-2 mL/min'lik hızlarla geri alındı. Geri alınan bu çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz

edildi. Geri alma çözeltisi akış hızının geri kazanma verimlerine etkisi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



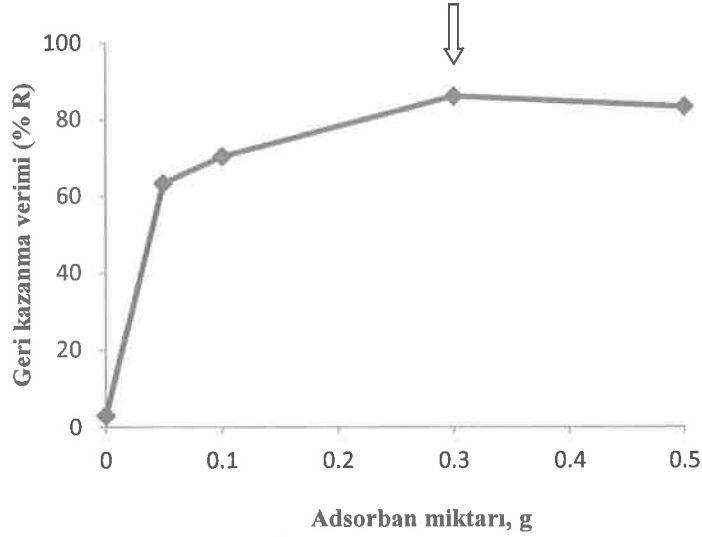
Şekil 3.6. Amberlite CG-120 kolonunda kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi çözeltiler 0,25-2 mL/min'lik akış hızıyla adsorban kolondan geçirildiğinde kurşun geri kazanılmaktadır. Bu nedenle zenginleştirme işleminde daha az zaman harcanması için kurşun içeren örnek çözeltilerin kolondan 2 mL/min'lik akış hızı ile geçirilmelerine karar verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu akış hızı kullanılmıştır.

3.1.6. Adsorban miktarının kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Adsorban miktarının kurşunun geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. İçerisinde 25 µg Pb²⁺ iyonu içeren 25 mL'lik model çözeltiler, daha önceden belirlendiği gibi hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Hazırlanan bu çözelti en uygun şartlarda

0-0,5 g aralığında adsorban içeren kolonundan geçirildi. Adsorban kolonunda tutunan kurşun 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Bulunan geri kazanma verimlerinin adsorban miktarı ile değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir.



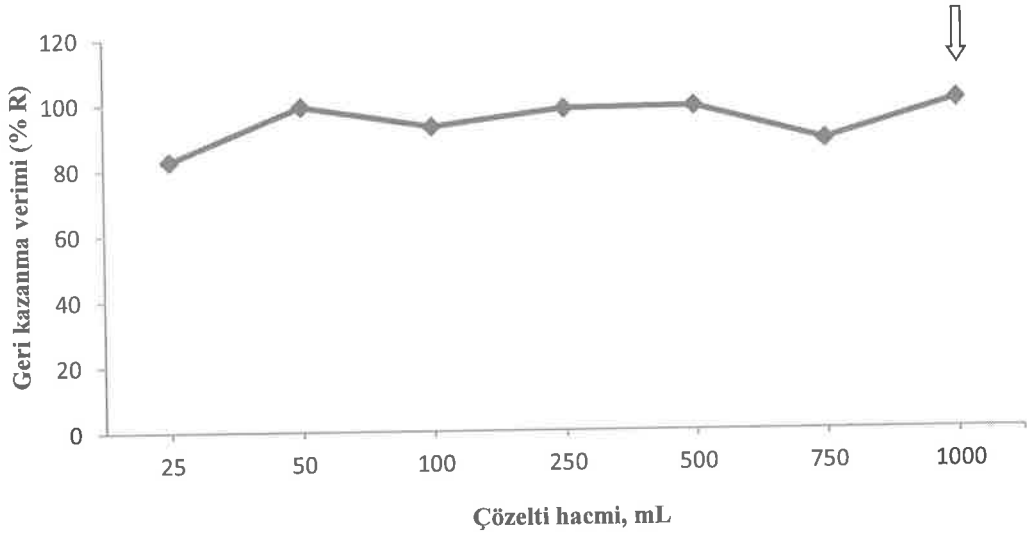
Şekil 3.7. Adsorban miktarının kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi 0,3-0,5 g adsorban miktarı kullanılarak yapılan çalışmalarda nicel değerler elde edilmiştir. Gerçek örneklerle çalışmalar yapıldığı zaman adsorban üzerinde bizim incelediğimiz element dışında da maddeler tutunabilmektedir. Bu da adsorbanın çalışılan iyona karşı adsorban kapasitesini düşürebilmektedir. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi bu yöntemde kurşunun zenginleştirilme işleminde 0,3 g adsorban miktarı en uygun değer olarak bulunmuştur.

3.1.7. Örnek çözeltisi hacminin kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Geri kazanma verimine örnek çözelti hacminin etkisi de araştırıldı. Zenginleştirme faktörünün yüksek olabilmesi için örnek çözelti hacminin büyük, geri

alma çözeltisi hacminin küçük olması istenir. Bu yüzden 25 µg Pb²⁺ iyonu içeren 25-1000 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler önceden belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirildi. Adsorban kolonunda tutunan kurşun iyonları 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan bu çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Örnek çözelti hacminin geri kazanma verimlerine etkisi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Örnek çözelti hacminin kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi 25-1000 mL çözelti hacminde kurşun için geri kazanma verimleri kantitatifdir. Zenginleştirme faktörünün yüksek olması için örnek çözelti hacminin büyük olması istenir. Bu yüzden çözelti hacmi 1000 mL'e olarak belirlendi. Adsorban kolonunda tutunan kurşun 5 mL'lik geri alma çözeltisi ile geri alındığı için geliştirilen bu yöntem ile kurşun teorik olarak 200 kat zenginleştirilebilmektedir.

3.1.8. Diğer iyonların kurşunun geri kazanma verimine etkisi

Gerçek örneklerle çalıştığımızda ortamda kurşun iyonundan başka iyonlarda bulunabilmektedir. Bu nedenle diğer iyonlar önerilen zenginleştirme işleminde kurşunun geri kazanma verimini etkileyebilir. Bu nedenle önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimlerde bulunmaları halinde uygulanıp uygulanamayacağı incelendi. Bu amaçla 25 µg Pb²⁺ iyonu bulunan 25 mL'lik model çözeltilere girişim yapabilecek iyonlar da katılarak hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandı. Önceden belirlediğimiz en uygun şartlarda kolondan geçirildi. Daha sonra adsorbanda tutunan kurşun 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile en uygun şartlarda geri alındı. Geri alınan çözeltiler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analiz edildi. Bulunan geri kazanma verimlerine diğer iyonların etkisi Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı iyonların kurşunun geri kazanma verimine (%R) etkisi

İyon	Derişim mg/L	Pb, %R
Na ⁺	1	98
	5	108
	50	107
K ⁺	1	88
	5	92
	50	93
Mg ²⁺	1	99
	5	100
	50	106
Ca ²⁺	1	109
	5	111
	50	114
	100	108
	250	97
	500	94
Fe ³⁺	1	110
	5	108
	50	98
Zn ²⁺	1	98
	5	98
	50	94
Cu ²⁺	1	104
	5	102
	50	100
Co ²⁺	1	89
	5	95
	50	95
Al ³⁺	1	93
	5	97
	50	101

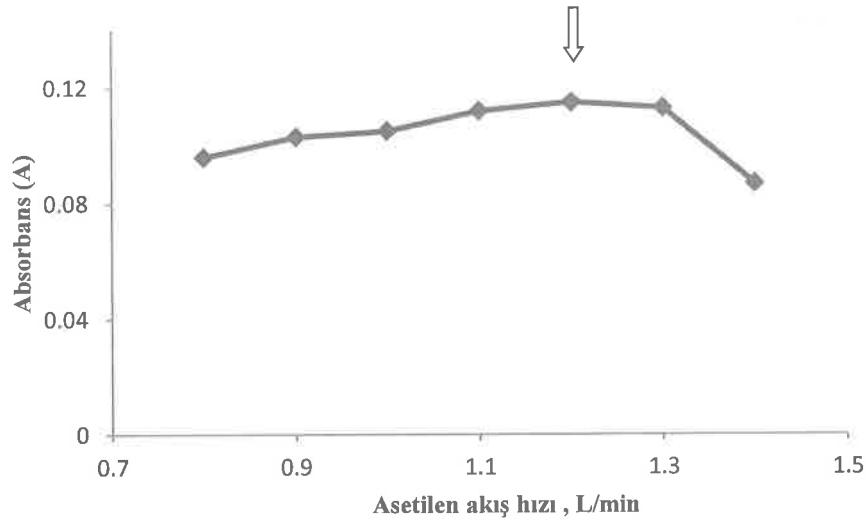
Çizelge 3.1'den görüldüğü üzere çalışılan iyonların kurşun iyonu üzerine önemli ölçüde girişim etkisi gözlenmemiştir.

3.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile Kurşun İçin Optimizasyonlar

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile yapılan çalışmalarda kurşun iyonu tayinini en iyi şartlarda yapabilmek için bazı parametreler optimize edildi. Bunlar; asetilenin akış hızı ve alev başlığı yüksekliğidir.

3.2.1. Asetilen Akış Hızının Kurşun İçin Optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda, 5,0 mg/L'lik Pb^{2+} çözeltisi AAS'ye sürekli gönderilirken asetilen akış hızı değiştirilerek absorbans değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 3.9'da görülmektedir.

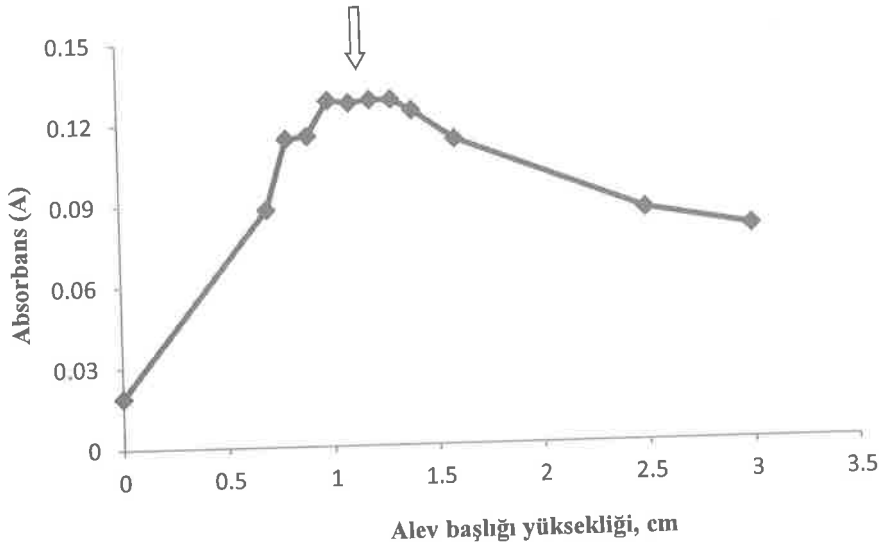


Şekil 3.9. AAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Şekil 3.9'da görüldüğü üzere, en yüksek absorbansın okunduğu 1,2 L/min değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

3.2.2. Alev Başlığı Yüksekliğinin Kurşun İçin Optimizasyonu

Asetilen akış hızı için en uygun değer belirlendikten sonra bu parametre sabit tutularak alev başlığının yüksekliğinin optimizasyonu yapıldı. Alev başlığı yüksekliği; alev başlığı ile alev içinden geçen ışın arasındaki mesafedir. Alev başlığı yüksekliğinin optimizasyonu Şekil 3.10'da verilmiştir.

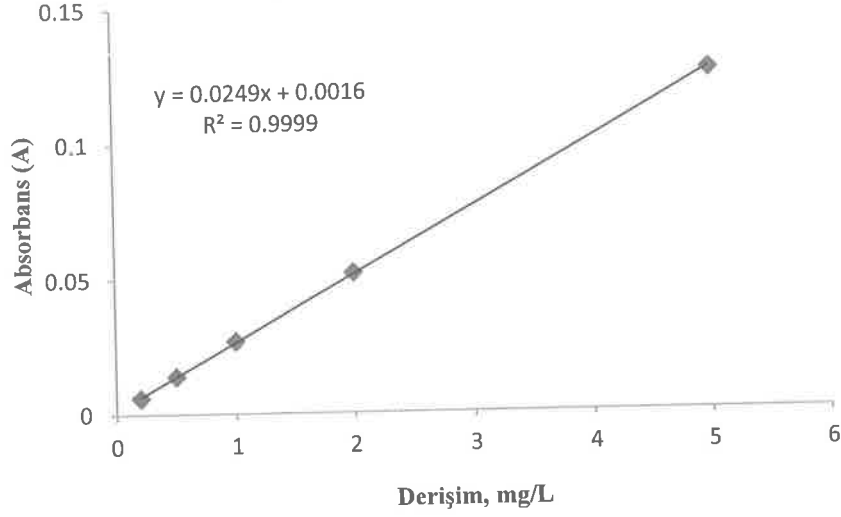


Şekil 3.10. AAS ile alev başlığı yüksekliği optimizasyonu

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi asetilen akış hızı 1,2 L/min olarak sabit olduğu durumda en uygun yükseklik 1,2 cm olarak optimize edilmiştir.

3.2.3. AAS ile Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği

0,2-20,0 mg/L Pb^{2+} çözeltileri, 3 M HNO_3 ile seyreltikten sonra yukarıda belirlenen en uygun şartlarda absorbans değerleri okundu. Şekil 3.11'de AAS metodu ile çizilen doğrusal kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil 3.11. AAS ile kalibrasyon grafiği

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yönteminde tayin, derişimin absorbansla doğrusal olarak deđiştđđi bölgede yapılmaktadır. Bu nedenle yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma gözleendiği için tayinin yapılacağı üst sınırın belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu çizilen grafikten doğrusal aralık belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. AAS'de kurşun için bulunan LOD, LOQ ve C_o değerleri

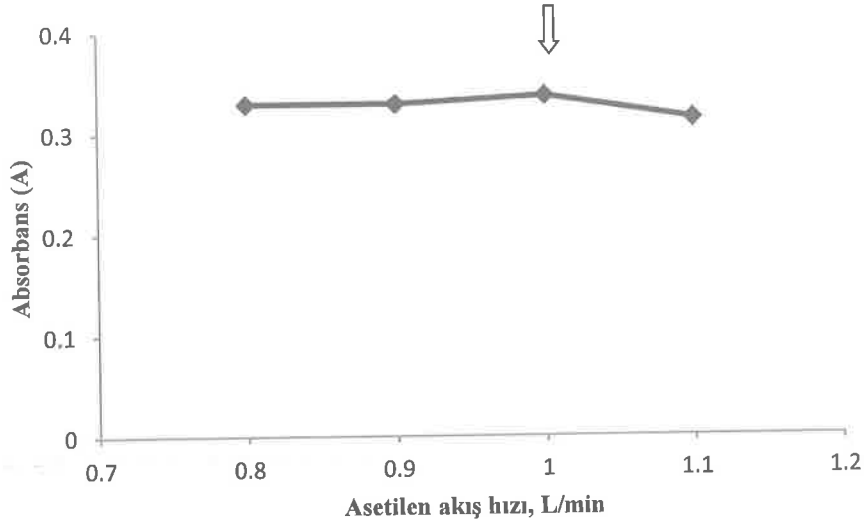
Doğrusal Aralık, mg/L	0,5-5,0
Gözlenebilme Sınırı(LOD), mg/L	0,14
Tayin Sınırı(LOQ), mg/L	0,45
Karakteristik Konsantrasyon(C _o), mg/L	0,16

3.3. Yarıklı Kuvars Boru ile AAS'de Kurşun Tayini

AAS'de kurşun duyarlılığını arttırmak için tayin basamagında alev başlığına YKB yerleştirilmiştir. YKB'de yapılan optimizasyonlar asetilen akış hızı ve yarıklı kuvars borunun bek alev başlığından yüksekliğidir. YKB-AAS tekniği ile optimizasyon koşulları, gözlenebilme sınır değerleri ve karakteristik derişim değerleri hesaplanmıştır.

3.3.1. Asetilen Akış Hızının Kurşun İçin Optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 5,0 mg/L Pb²⁺ çözeltisi YKB-AAS'ye sürekli gönderilirken asetilen akış hızı değiştirilerek absorbens değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyon sonuçları Şekil 3.12'de verilmiştir.

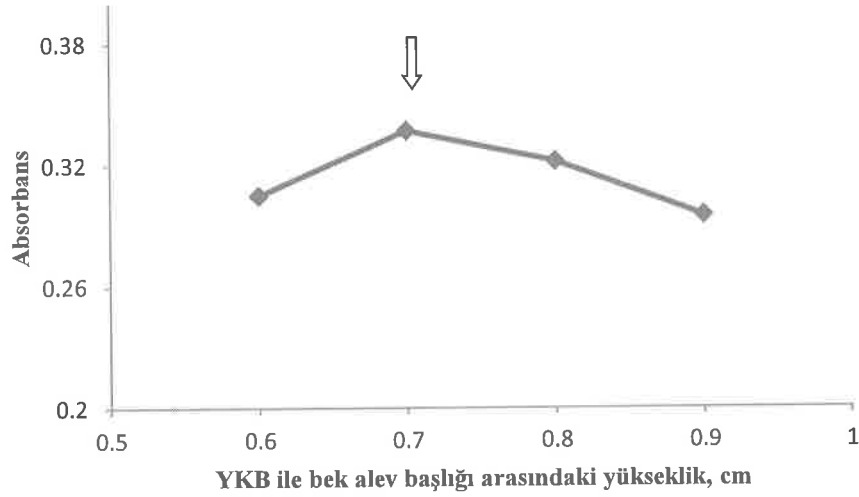


Şekil 3.12. Asetilen akış hızı optimizasyon grafiği

Şekil 3.12'de görüldüğü üzere en yüksek absorbensin okunduğu 1,0 L/min değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

3.3.2. Yarık Kuvars Borunun Bek Alev Başlığından Yüksekliğinin Kurşun İçin Optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimize edildikten sonra YKB' nin bek alevi başlığından yüksekliği optimize edildi. Bu optimizasyon yapılırken ışının YKB içinden geçmesine dikkat edildi. Şekil 3.13'te absorbansın YKB ile bek alevi başlığı arasındaki yüksekliğinin değişim grafiği verilmiştir.

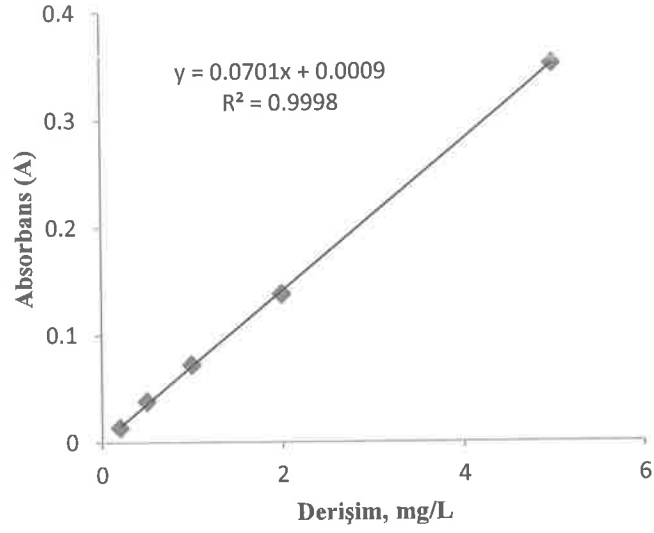


Şekil 3.13. YKB ile bek alev başlığı arasındaki yükseklik grafiği

Şekil 3.13'te görüldüğü gibi en yüksek absorbansın okunduğu 0,7 cm değeri, YKB ile bek alev başlığı arasındaki yükseklik olarak belirlendi.

3.3.3. Yarık Kuvars Borunun AAS' de Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği

0,2 mg/L ve 20,0 mg/L konsantrasyonları arasında kurşun çözeltileri hazırlanıp absorbans değerleri okundu. Optimum koşullar belirlendikten sonra Şekil 3.14'teki doğrusal kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 3.14. YKB-AAS kurşun için kalibrasyon grafiği

YKB-AAS yönteminde de tayin, derişimin absorbansla doğrusal olarak değiştii bölgede yapılmaktadır. Bu nedenle yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma gözleendiği için tayinin yapılacağı üst sınırın belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi kalibrasyon grafiği çizilmiştir ve bu grafikten doğrusal aralık belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. YKB-AAS'de kurşun için bulunan LOD, LOQ ve C_0 değerleri

Doğrusal Aralık, mg/L	0,2-5,0
Gözlenebilme Sınırı (LOD), mg/L	0,046
Tayin Sınırı (LOQ), mg/L	0,16
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), mg/L	0,057

3.4. Kurşun için Çalışma Şartları

Yapılan optimizasyonlar sonucunda kurşun iyonunun zenginleştirilmesi için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen bu koşullar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kurşun iyonu için çalışma şartları

Element	Pb
pH	1
Geri alma çözeltisi	5 mL 3 mol/L HNO ₃
Adsorban miktarı, g	0,3
Örnek çözeltisi ve geri alma çözeltisi akış hızı, mL/min	2
Örnek çözelti hacmi, mL	1000
AAS asetilen akış hızı, L/min	1,2
AAS alev başlığı yüksekliği, cm	1,2
YKB-AAS asetilen akış hızı, L/min	1
YKB ile bek alev başlığı arasındaki yükseklik, cm	0,7

3.5. Kurşun İyonu için Yöntemin Kesinliği

Geliştirilen yöntemin kesinliği 5 µg Pb²⁺ iyonu içeren 1000 mL'lik çözeltiler de incelendi. Çözeltinin pH' si daha önceden belirlendiği gibi 1'e ayarlandı. Daha sonra çözeltiler 0,3 g adsorban içeren kolondan 2 mL/min akış hızında geçirildi. Adsorbanda tutunan kurşun iyonu 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltiler YKB-AAS yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Çizelge 3.5' te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Kurşun için yöntemin kesinliği

Katılan Pb ²⁺ iyonu, µg	% R
5	90

%95 güven seviyesinde iki tayinin ortalaması

Çalışılan kurşun elementi için belirlenen en uygun şartlarda elde edilen geri kazanma verimi niceldir.

3.6. Kurşun İyonu için İki Basamaklı Zenginleştirme Yöntemi Kullanılarak Gözlenebilme sınırı (LOD) ve Tayin sınırı (LOQ)

İçerisinde 20 µg Pb²⁺ içeren 100 mL'lik çözelti, belirlenen en uygun pH'ye ayarlandıktan sonra 0,3 g adsorban içeren kolondan 2 mL/min akış hızıyla geçirilip 100 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri kazanıldıktan sonra YKB-AAS yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Kurşun elementi için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı

Element	Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L	Tayin sınırı (LOQ), µg/L
Pb	0,23	0,75

N=25

Önerilen zenginleştirme yöntemi ile kurşun elementi katı faz özütleme yöntemi (birinci basamak) ile 200 kat, yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi (ikinci basamak) ile 3 kat toplamda 600 kat zenginleştirilmiştir. Çizelge 3.6'da gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı görülmektedir. Çalışmanın bu kısmında kolon tekniği ile yarıklı kuvars boru kullanılmış fakat kolonda zenginleştirme işlemi yapılmamıştır.

Gözlenebilme sınırı, standart sapmanın eğime oranının 3 katının 200'e (zenginleştirme faktörüne) bölümü; tayin sınırı ise, standart sapmanın eğime oranının 10 katının 200'e (zenginleştirme faktörüne) bölümü ile hesaplanmıştır.

3.7. Gerçek Örneklerde Kurşun Tayini

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak ticari doğal içme suyunda kurşun iyonu tayini yapıldı. Kurşun tayini yapmak için su örneğinden 100 mL alındı. Daha önceden belirlendiği gibi pH'leri 1'e ayarlandı. 0,3 g adsorban içeren kolondan 2 mL/min hızında geçirildi ve yine önceden belirlediğimiz geri alma çözeltisi olan 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile geri alındı. Geri alınan çözelti YKB-AAS yöntemi ile tayin edildi. Ayrıca örnek çözeltilerine bilinen miktarda kurşun iyonu katılarak yöntemin doğruluğu incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Ticari doğal içme suyunda kurşun tayini (pH = 1, adsorban miktarı = 0,3 g, akış hızı = 2 mL/min, geri alma çözeltisi = 5 mL 3 mol/L HNO₃, örnek hacmi = 100 mL)

Örnek	Katılan, µg/L	Bulunan, µg/L $\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$	Hata, %
Ticari doğal içme suyu	-	-	-
	1x10 ²	83±11	- 17
	2x10 ²	165±45	- 17

% 95 güven seviyesinde, N=3

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, katı faz özütleme ile yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi kullanılarak eser miktardaki kurşun iyonunun zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada adsorban olarak daha önce kullanılmamış olan Amberlite CG-120 kolon dolgu maddesi kurşunun zenginleştirilmesinde denenmiştir. Literatür taraması yapıldığında bu iki yöntemin birlikte kullanılmasına rastlanmamıştır.

Eser miktardaki kurşun iyonunun en iyi şekilde tutunması ve daha sonrada en iyi şekilde geri kazanılması için optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra eser elementlerin tayininde pratik, ucuz, doğruluğu ve kesinliği iyi olan yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi kullanılarak zenginleştirme işlemi tamamlanmıştır. Böylece bu iki teknik kullanılarak duyarlılığı yüksek olan bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem gerçek su örneklerine uygulanmıştır.

Eser miktardaki kurşun iyonunun kolon dolgu maddesi üzerine tutunması ortamın pH değerine de bağlıdır. En iyi geri kazanımın hangi pH aralığında olduğunu belirlemek için pH 1-5 aralığında örnek çözeltiler hazırlanmıştır. Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asidik olması ve bazik bölgede çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı çalışma pH' si olarak genellikle en yüksek geri kazanımın olduğu en düşük pH seçilir. Bunlarda göz önünde bulundurularak çalışma pH'si kurşun için 1 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir.

Adsorplanan kurşun iyonlarının Amberlite CG-120 üzerinden geri kazanımları için farklı geri alma çözeltileri kullanılmıştır. Geri alma çözeltisi olarak HNO₃, HCl, HClO₄ ve etanol kullanılmıştır. Bu geri alma çözeltilerinden en yüksek kantitatif geri kazanım HNO₃ çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Daha sonra farklı derişimde ve farklı hacimde HNO₃ çözeltisinin geri kazanma verimleri incelenmiştir. Geri alma çözeltisi hacminin küçük olması zenginleştirme faktörünü arttırdığından dolayı 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi geri alma çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Zenginleştirilecek olan kurşun iyonunun adsorbana tutunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri de örnek çözelti ve geri alma çözeltisi akış hızıdır. Çünkü akış hızı iyonların adsorbanla temas süresini etkiler. Tayin sırasında akış hızının geri kazanma üzerinde önemli bir etki göstermeden mümkün olduğu kadar hızlı olması

gerekmektedir. Büyük hacimlerde zenginleştirme işleminde daha az zaman harcanması için örnek çözelti ve geri alma çözeltilisinin geri kazanımın en iyi olduğu 2 mL/min akış hızı kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir.

Zenginleştirme işleminde bir diğer önemli olan ise adsorban miktarıdır. 0-0,5 g adsorban miktarı değiştirilerek en iyi geri kazanma verimi incelenmiştir. Gerçek örneklerde çalışmalar yapıldığında adsorban üzerinde analit dışında diğer elementler de tutunabilmektedir. Bu da adsorbanın çalışılan iyona karşı adsorban kapasitesini düşürmektedir. Bu yüzden en yüksek geri kazanımın olduğu 0,3 g adsorban miktarı kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.7'de verilmiştir.

Yüksek zenginleştirme kat sayısı elde etmek için örnek hacminin optimizasyonu da yapılmalıdır. Bu çalışmada kurşun için 25-1000 mL arasındaki çözeltiler kolondan geçirildi ve en uygun geri alma çözeltisi ile geri alındı. En yüksek geri kazanım 1000 mL örnek hacmi kolondan geçirilip 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile geri alındığında sağlanmıştır. Böylece geliştirilen bu yöntemle kurşun teorik olarak 200 kat zenginleştirilebilmektedir. Sonuçlar Şekil 3.8'de verilmiştir.

Yöntemin seçiciliğini araştırmak amacıyla çözelti ortamındaki kurşun iyonuna diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada araştırılan katyonların kurşun üzerinde ciddi girişim etkisi oluşturmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Bu çalışmada katı faz özütleme ve yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre ile beraber kullanılarak kurşun tayini için duyarlı bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır. Bu nedenle katı faz özütleme için en uygun şartlar belirlendikten sonra ilk olarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile analizler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kurşun için en uygun asetilen akış hızı ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'de verilmiştir. Daha sonra kurşun iyonu için en uygun şartlarda kalibrasyon grafiği çizilerek doğrusal aralık belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden faydalanarak gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve karakteristik derişim değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir. İkinci adımda ise yarıklı kuvars boru kullanılarak yöntemi daha duyarlı hale getirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemde de asetilen akış hızı ve yarıklı kuvars borunun bek alev başlığından yüksekliği için en uygun şartlar araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de verilmiştir. Daha sonra kurşun için kalibrasyon grafiği çizilerek

doğrusal aralık belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden faydalanarak gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve karakteristik derişim değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kurşun iyonu için alevli atomik absorpsiyon spektrometre ve yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre yönteminden elde edilen LOD, LOQ, ve C_0 karşılaştırıldığında 3 kat zenginleştirme olduğu gözlenmiştir. Katı faz özütleme yöntemi ile yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrofotometre yöntemi birleştirilerek yapılan çalışmada böylece teorik olarak 600 kat zenginleştirme elde edilmiştir.

En uygun zenginleştirme şartları belirlendikten sonra yöntemin kesinliği araştırılmıştır. Bu iki yöntem kullanılarak %90 geri kazanım elde edilmiştir. Gözlenebilme ve tayin sınırı belirlemek için 25 paralel okuma yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Daha sonra geliştirilen bu yöntem gerçek ticari doğal içme su örneğine uygulanmıştır. Bu sonuçlar incelendiğinde model çözelti ortamında geliştirilen ve uygun sonuçlar veren zenginleştirme yöntemi kurşun için gerçek su ortamında da uygundur. Sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Katı faz özütleme ve yarıklı kuvars boru ile birlikte kullanılarak geliştirilen yeni yöntemle eser düzeyde bulunan kurşun iyonu bulunduğu ortamdan daha derişik ortama alınarak zenginleştirilmiş ve bozucu ortam bileşenleri bu sayede uzaklaştırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Altun F., 2013. Zenginleştirme Yöntemleri ile Bazı Ağır Metallerin Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Arslan Y., Kendüzler E., Ataman O.Y., 2011. Indium determination using slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry and interference studies. *Talanta*, 85, 1786-1791.
- Ataman O.Y., 2008. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 825-834.
- Aydın A., 2010. Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye.
- Aydın F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütleme ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri (Doktora Tezi). Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye.
- Ayhanöz H., 2009. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye.
- Bakırdere S., Aydın F., Bakırdere E.G., Titretir S., Akdeniz İ., Aydın I., Yıldırım E., Arslan Y., 2011. From mg/kg to pg/kg levels: A story of trace element determination: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46, 38-66.
- Bayburtlu M.Z., 2013. Gümüş Tayininde Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Metodunun Kullanılması ve Yöntemin İçme Sularına Uygulanması (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Baytak S., 2003. Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tuturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Baytak S., Türker A., 2005. The use of agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). *Talanta*, 65, 938-945.
- Baytak S., Türker A.R., 2006. Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 130-136.
- Çandır S., 2007. Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Çolak G., 2013. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Cu(II) Tayini İçin Akışa Enjeksiyon Sistemine Dayalı Önderiştirme Yöntemi Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Türkiye.
- Divrikli Ü., Akdoğan A., Soylak M., Elci L., 2007. Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on Amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomik absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 331-337.

- Duran A., 2010. AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türleştirilmesi (Doktora Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Duran C., Gundogdu A., Bulut V., Soylak M., Elci L., Sentürk H., Tüfekçi M., 2007. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 146, 347-355.
- Elci L., Kartal A.A., Soylak M., 2008. Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 454-461.
- Ercan Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu AAS Kombinasyonu ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Ergün H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe(III) Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Eşer S., 2012. Salinivibrio Sharmensis Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Ezaddin M., Shemirani F., Abdi Kh., Khosravi Saghezchi M., Jamali M.R., 2010. Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 900-905.
- Ghaedi M., Tavallali H., Shokrollahi A., Zahedi M., Montazerzohori M., Soylak M., 2009. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)- coated alumina as their Bis(2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine Chelates. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1441-1448.
- Ghaedi M., Mokhtari P., Montazerzohori M., Asghari A., Soylak M., 2014. Multiwalled carbon nanotube impregnated with bis(5-bromosalicylidene)-1,3-propanediamine for enrichment of Pb²⁺ ion. 20, 638-643.
- Güneri A., 2012. Bakır Tayininde Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Metodunun Kullanılması ve Yöntemin İnterfer Çalışmaları (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- İnce M., 2011. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Jamshidi M., Ghaedi M., Martazavi K., Nejati Biareh M., Soylak M., 2011. Determination of some metal ions by flame-AAS after their preconcentration using sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with 2-hydroxy-(3-((1-H-indol 3-yl)phenyl)1-h-indol(2-HIYPMI). *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1229-1234.
- Kara D., Turhan O., Karadaş C., 2013. Synthesis and application of a new functionalized resin for use in on-line, solid phase extraction system for the determination for trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 141, 655-661.
- Karababa H., 2011. Yarıklı Kuvars Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre Kullanılarak Kurşun ve Kadmiyum Tayini İçin Duyarlı Analitik Yöntem Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, Türkiye.
- Karadaş C., Kara D., 2013. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection-FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-

- quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. *Journal of Food Composition and Analysis*, 32, 90-98.
- Karataş M., 2013. Bazı Elementlerin Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Karatepe A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi (Doktora Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Kaya G., Yaman M., 2008. Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 75, 1127-1133.
- Kendüzler E., 2003. Bazı Eser Elementlerin Ambersorb 572 ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Kendüzler E., Türker A., Yalçınkaya Ö., 2006. Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 69, 835-840.
- Khazaeli S., Nezamabadi N., Rabani M., Panahi A.H., 2013. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*, 106, 147-153.
- Kızıl N., 2010. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Kumsuz S., 2011. Çeşitli Örneklerde Kromun Türlemesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Marahel F., Ghaedi M., Montazerzohori M., Biyoreh M., Kokhdan S., Soylak M., 2011. Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new schiff base as chelating agent in some food samples. *Elsevier Food and Chemical Toxicology*, 49, 208-214.
- Melek E., 2006. Kurşun ve Kadmiyumun Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Mendil D., Tüzen M., Usta C., Soylak M., 2008. Bacillus thuringiensis var. israelensis immobilized on Chromosorb 101: A new solid phase extraction for preconcentration of heavy metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 357-363.
- Narin İ., 2002. Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları (Doktora Tezi). Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Ngila C.J., Namngongo N.P., 2014. Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system. *Spectrochimica Acta Part B*, 98, 54-59.
- Özbek N., 2011. Bebek Mamalarında Demir ve Çinko Konsantrasyonunun Slurry Örnekleme Metodu ile Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Tayini (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Özcan Gurbetoglu G., 2010. Determination of Cadmium Using Slotted Quartz Tube AtomTrap Atomic Absorption Spectrometry and Metal Coatings (Yüksek Lisans Tezi). Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

- Özcan Göllü S., Satiroğlu N., Soylak M., 2010. Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II) ions food and water complexes on multi-walled carbon nanotubes. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2401-2406.
- Özkaynak S., 2014. Türkiye'de Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Eser Element Tayini (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Pourreza N., Naghdi T., 2014. Silicon carbide nanoparticles as an adsorbent for solid phase extraction of lead and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3502-3506.
- Saatçi A.D., 2011. Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Sahan S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., 2010. Enstrümantal Analiz İlkeleri Kitabı. Bilim Yayınevi, Ankara, 206-223.
- Skoog D.A., West M.D., Crouch R.S., 2009. Analitik Kimya Temel İlkeler Kitabı. Bilim Yayınevi, Ankara, 90 p.
- Soydemir E., 2013. Katı Örneklemeli Yüksek Çözünürlüklü Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile 2,5 PM Hava Partiküllerinde Civa Tayini (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Soylak M., 2009. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi YİBO Çalışmayı TUSİDE-Gebze.
- Soylak M., Topalak Z., 2014. Multiwalled carbon nanotube impregnated with tartrazine solid phase extractant for Cd(II) and Pb(II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20, 581-585.
- Stevenson D., 2000. Immuno-affinity solid-phase extraction. *Journal of Chromatography B*, 745, 39-48.
- Sungur Çay R., 2006. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Şahan S., 2012. Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi ile Atomik Spektrometrik Tayinleri (Doktora Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Şahinbaş D., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Şendil O., 1994. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Molibden Tayininde Bazı İyonların Girişimlerinin Sistemik Olarak İncelenmesi ve Girişimlerin Bastırılması (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Titretir S., Şık A.İ., Aslan Y., Ataman O., 2012. Sensitivity improvement for antimony determination by using in-situ atom trapping in a slotted quartz tube and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 77, 63-68.
- Tokman N., 2007. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

- Topalak Z., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Ünsal Y.E., 2009. Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye.
- Yaman M., 2005. The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Biochemistry*, 339, 1-8.
- Yavuz O., Aksoy A., 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. Ondokuzmayıs Üniversitesi, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, 20(3), 259-269.
- Yılmaz O., 2006. Balıkesir-Bigadiç Bor Atıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışmaları (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- Yıldız Ö., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye.
- Yıldız Ö., Cıtağ D., Tuzen M., Soylak M., 2011. Determination of copper, lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiasemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 458-463.
- Wang Y., Gao S., Zang X., Li J., Ma J., 2012. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 716, 112-118.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Merve DUMAN

Doğum Yeri ve Yılı: Konak / 1990

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu

Lise: İzmir Şemikler Lisesi - 2007

Lisans: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi - 2012

Yüksek Lisans: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi - 2015