

**MANGANIN AMBERLİTE CG-120'DE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ ve YARIKLI KUVARS
BORULU ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ ile TAYİNİ**

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

Bedrana BİTİRMIŞ

**Danışman:
Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER**

**Mart, 2015
BURDUR**



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

BEDRANA BİTİRMİŞ tarafından **PROF. DR. ERDAL KENDÜZLER** yönetiminde hazırlanan **“MANGANIN 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. Sitki BAYTAK

Süleyman Demirel 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 GÜRSOY

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Eser Elementler	2
1.2. Mangan Elementinin Özellikleri	3
1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması	4
1.3.1. Sıvı-Sıvı özütleme yöntemi	7
1.3.2. İyon değiştirme yöntemi	8
1.3.3. Elektroliz ile biriktirme yöntemi	8
1.3.4. Uçuculaştırma yöntemi	8
1.3.5. Birlikte çöktürme yöntemi	9
1.3.6. Katı faz özütleme yöntemi	9
1.3.6.1. Kolon tekniği	11
1.3.6.2. Çalkalama tekniği	13
1.3.6.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği	13
1.4. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile Mangan Tayini için Bazı Çalışmalar	13
1.5. Yarıklı Kuvars Boru Kullanılarak Yapılan Bazı Çalışmalar	16
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	18
1.6.1. Atomik absorpsiyon spektrometreleri	18
1.6.1.1. Işın kaynakları	20
1.6.1.2. Atomlaştırıcılar	23
1.6.1.3. Monokromatör	32
1.6.1.4. Dedektör	33
1.6.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler	33
1.6.2.1. Fiziksel girişimler	33
1.6.2.2. Kimyasal girişimler	34
1.6.2.3. İyonlaşma girişimi	35
1.6.2.4. Spektral girişimler	35
1.6.2.5. Zemin girişimi	36
1.6.3. AAS Yöntemi ile kantitatif tayin	36
1.6.3.1. Kalibrasyon yöntemi	37
1.6.3.2. Standart ekleme yöntemi	37
1.6.4. AAS'nin Analitik performansı ile ilgili terimler	38
1.6.4.1. Duyarlık	38
1.6.4.2. Doğruluk	39
1.6.4.3. Kesinlik	39

1.6.4.4. Gözlenebilme sınırı	40
1.6.4.5. Tayin sınırı	41
1.6.5. Yarıklı Kuvars boru (YKB)	41
2.MATERYAL ve YÖNTEM	43
2.1. Cihaz ve Malzemeler	43
2.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi	43
2.1.2. pH metre	43
2.1.3. Adsorpsiyon kolonu	44
2.1.3.1. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanması	44
2.1.4. Kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı	45
2.1.5. Etüv	45
2.1.6. Ultra saf su cihazı	45
2.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları	45
2.2.1. Amberlite CG-120	45
2.2.2. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.3. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.5. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.6. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.7. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	46
2.2.8. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	47
2.2.9. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	47
2.2.10. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	47
2.2.11. Aliminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	47
2.2.12. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	47
2.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 2 M	47
2.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1 M	48
2.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 4 M	48
2.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 M	48
2.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 M	48
2.2.18. Nitrik asit çözeltisi, 1 M	48
2.2.19. Nitrik asit çözeltisi, 2 M	48
2.2.20. Nitrik asit çözeltisi, 3 M	49
2.2.21. Nitrik asit çözeltisi, 4 M	49
2.2.22. Perklorik asit çözeltisi, 2 M	49
2.2.23. Saf etanol	49
2.2.24. Mangan standart çözelti, 50 mg/L'lik	49
2.2.25. Kalibrasyon çözeltileri	49
2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi	49
3.ARAŞTIRMA BULGULARI	51
3.1.Kolon Tekniği ile Manganın Zenginleştirilmesi	52
3.1.1. pH'nın manganın geri kazanma verimine etkisi	52
3.1.2. Geri alma çözeltisinin manganın geri kazanma verimine etkisi	53
3.1.3. Geri alma çözeltisinin derişimi ve hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi	54
3.1.4. Örnek çözeltisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi	56

3.1.5. Geri alma çözeltilisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi	57
3.1.6. Adsorban miktarının manganın geri kazanma verimine etkisi	58
3.1.7. Örnek çözeltilisi hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi	59
3.1.8. Diğer iyonların manganın geri kazanma verimine etkisi	60
3.2. Manganın YKB-FAAS ile Zenginleştirilmesi	61
3.2.1. FAAS'de mangan tayini	61
3.2.1.1. Asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi	61
3.2.1.2. Alev başlığı yüksekliğinin mangan sinyaline etkisi	62
3.2.1.3. FAAS' de mangan için kalibrasyon grafiği	63
3.2.2. Yarıklı kuvars boru ile FAAS'de mangan tayini	64
3.2.2.1. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi	64
3.2.2.2. YKB ile alev başlığı arasındaki uzaklığın mangan sinyaline etkisi	65
3.2.2.3. YKB- FAAS'de mangan için kalibrasyon grafiği	66
3.3. Mangan Tayini İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları	67
3.4. İki Basamaklı Zenginleştirme Yönteminin Mangan İçin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı	68
3.5. Burdur Yöresi Ceviz Örneklerinde Mangan Tayini	69
3.6. Standart Referans Ispanak Yaprağında Mangan Tayini	70
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	71
4.1. Kolonda Katı Faz Özütleme Tekniği için Sonuçlar	72
4.2. YKB-FAAS ile Yapılan Çalışmalar	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	79

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Bedrana BİTİRMİŞ
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışmada, mangan iyonu Amberlite CG-120 reçinesi içeren bir kolonda zenginleştirildi ve yarıkli kuvars boru kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edildi. Zenginleştirme şartlarını en uygun hale getirmek için, pH, geri alma çözeltisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızı, örnek çözeltisinin hacmi ve akış hızı, adsorban miktarı araştırıldı. Analiz basamağında duyarlılığı artırmak için yarıkli kuvars boru kullanıldı. Duyarlılığı artırmak için asetilen akış hızı, alev başlığının yüksekliği ve yarıkli kuvars boru ile bek alevi arasındaki mesafenin sinyallere etkisi araştırıldı. Zenginleştirme yönteminin gerçek örneklerle uygulanabilirliğini göstermek amacıyla girişim oluşturabilecek bazı elementlerin geri kazanma verimine etkileri de araştırıldı. İki basamakta gerçekleştirilen zenginleştirme ile mangan için bulunan zenginleştirme faktörü 360 ve gözlenebilme sınırı 0,22 µg/L'dir. Önerilen yöntem Burdur yöresi ceviz örneklerine uygulandı. Yöntemin doğruluğu standart referans ıspanak yaprağı (NIST 1570a) analiz edilerek kontrol edildi. Sonuçların sertifikalı değerler ile iyi bir uyum gösterdiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Amberlite CG-120, Eser element, Mangan, Zenginleştirme, Yarıkli kuvars tüp-alevli atomik absorpsiyon spektrometri (SQT-FAAS)

Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 0187-YL-13 no'lu projeden desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

The Preconcentration of Manganese Using Amberlite CG-120 Column and Determation of it by Slotted Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry

Bedrana BİTİRMIŞ
Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Analytical Chemistry

In this study, manganese ion was enriched by Amberlite CG-120 resin column and determined by flame atomic spectrometric method using slotted quartz tube. In order to optimize the enrichment conditions pH, concentration, volume and flow rates of the extraction solvent, volume and flow rates of the sample solvent, and amount of adsorbent have been examined. In the analysis step, slotted quartz tube was used in order to increase the sensitivity. The effect of acetylene flow rates, height of flame headpiece, and the distance between slotted quartz tube and gas burner flame on the signals were examined in order to increase the sensitivity. The preconcentration factor and limit of detection values have been found in turn as 360 and 0.22 $\mu\text{g/L}$ conducted in two stages of the preconcentration. Moreover, the effects of elements that could be used in showing the enrichment method can be applied to the real samples on extraction efficiency were examined. The suggested method was applied to the walnut samples from Burdur region. The accuracy of the method was tested by analyzing standard reference material, spinach leaves (NIST 1570a) sample. It is observed that the results are in accordance with the certified values.

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

Advisor: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER, Mehmet Akif Ersoy University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

The present M.Sc. thesis was supported by BAP under the project no of 0187-YL-13.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e bana verdiği emekleri için sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Yasin ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana destek veren Doç. Dr. Deniz İNNAL'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşım ve kardeşim Diğdem TRAK'a ve diğer laboratuvar arkadaşım Merve DUMAN'a bana destekleri ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Fevzi Tuncay AKBULUT, Y. Yasemin AKBULUT, Vildan BİBEROĞLU, Gülnur YAŞAR, Öznur İSPİR, Tuncer AKBAY, İ.Ekim ERDOĞAN, Ayla ERDOĞAN, Yurdanur BOZKURT ve Harun ÇALIŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Her zaman beni her konuda destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

Bedrana BİTİRMIŞ
BURDUR, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Katı faz özütleme yönteminde dört adım	12
Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi	19
Şekil 1.3. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü	21
Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambası	22
Şekil 1.5. Ön-karıştırmaz alev başlığının şematik görünüşü	25
Şekil 1.6. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü	26
Şekil 1.7. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü	27
Şekil 1.8. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	29
Şekil 1.9. Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünüşü	32
Şekil 1.10. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (Cx) bulunması için bir grafik örneğinin gösterilişi	38
Şekil 1.11. 180° açılı yarıklı kuvars borunun sistematik resmi	42
Şekil 2.1. Mangan metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan cam kolon	44
Şekil 3.1. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine pH'nin etkisi	53
Şekil 3.2. Manganın geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi	54
Şekil 3.3. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi(10 mL)	55
Şekil 3.4. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi (5 mL)	55
Şekil 3.5. Manganın geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	56
Şekil 3.6. Geri alma çözeltisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi	57
Şekil 3.7. Adsorban miktarının geri kazanma verimine etkisi	58
Şekil 3.8. Örnek çözeltisi hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi	59
Şekil 3.9. FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi	62
Şekil 3.10. Alev başlığı yüksekliğinin mangan sinyaline etkisi	63
Şekil 3.11. Mn için FAAS'de kalibrasyon grafiği	64
Şekil 3.12. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi	65
Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin mangan sinyaline etkisi	66
Şekil 3.14. Mn için YKB-FAAS'de kalibrasyon grafiği	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Bazı alev türlerinin özellikleri	24
Çizelge 2.1. Mangan elementi için deneysel parametreler	43
Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı iyonların manganın geri kazanma verimine etkisi	60
Çizelge 3.2. Alevli AAS ile Mn tayininin analitiksel performansı	64
Çizelge.3.3. FAAS'de yarıklı kuvars boru kullanılarak Mn tayininin analitiksel Performansı	67
Çizelge.3.4. Mangan zenginleştirilmesinde kolon tekniği için belirlenen en uygun çalışma şartları	68
Çizelge 3.5. Mangan zenginleştirilmesinde YKB-FAAS için belirlenen en uygun çalışma şartları	68
Çizelge 3.6. YKB-FAAS'de geliştirilen yöntemin mangan için gözlenebilme ve tayin sınırı	68
Çizelge 3.7. Ceviz örneğinde mangan tayini	69
Çizelge 3.8. Standart referans ıspanak yaprağında (NIST-1570a) mangan tayini	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

mL	Mililitre
mg	Miligram
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
µg	Mikrogram
ng	Nanogram
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
SQT	Yarıklı kuvars tüp
YKB	Yarıklı kuvars boru
AT	Atom tuzak
MIBK	Metil izo bütül keton
Nm	Nanometre
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
OKL	Oyuk katot lamba
EDL	Elektrotsuz boşalım lambaları
HGGAS	Hidrür oluşturma Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
BSS	Bağlı standart sapma

1.GİRİŞ

Eser elementlerin az veya çok miktarda olmasından canlı metabolizması etkilenmektedir. Canlı organizmalar içerisindeki eser elementlerin miktarları çevre koşulları ve besin türlerine göre değişmektedir. Organizmalarda herhangi bir işlevin yerine getirilebilmesi için eser elementlerin belirli miktarda olması gerekir. Bu nedenle, canlıların doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu su, gıda, doku ve çevre gibi ortamlardaki eser elementler sürekli tayin edilmeli ve kontrol edilmelidir (Çabuk, 2012).

Genellikle eser elementler gıda, su, çevre gibi örneklerde düşük derişimlerde bulunurlar. Bu elementlerin, derişimlerinin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması, örneğin fiziksel halinin tayin yöntemine uygun olmayışı ve ortamda bulunan diğer bileşenlerin bozucu etkileri nedeni ile doğru ve kesin tayinlerinin yapılması da zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle belirtilen zorlukların giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi ön işlemler ve alet teknikleri konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır (Kendüzler, 2003).

Örnek üzerinde tayin öncesi yapılan ön işlemler alet geliştirmeye göre daha basit ve daha az maliyet gerektirdiğinden bu konu üzerinde daha fazla çalışma yapılmaktadır. Örneğin, analize hazırlanması, çözülmesi, girişimlerin azaltılması veya giderilmesi için bileşenlerin birbirinden ayrılması, tayin sınırını düşürmek için eser elementlerin deriştirilmesi ve tayin edilebilmesi için uygun bir ortama alınması gibi tayin öncesi ön işlemler yapılmaktadır (Çabuk, 2012).

Eser elementlerin ön işlemler sırasında başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemlerine “zenginleştirme” denir. Zenginleştirme yapılırken aynı zamanda bir ayırma işlemi de yapılmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi için sıvı-sıvı özütleme, adsorpsiyon (katı faz özütleme), elektrolitik biriktirme, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler kullanılarak, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan mangan (Ghaedi ve diğ., 2010; Özcan ve diğ., 2010; Pourjavid ve diğ., 2014), bakır (Abollino ve diğ., 2008; Özcan ve diğ., 2010), demir (Özcan ve diğ., 2010; Pourjavid ve diğ., 2013), nikel (Duran ve diğ., 2006), kadmiyum (Duran ve diğ., 2006), çinko (Ghaedi ve diğ., 2010) zenginleştirildikten sonra tayin edilmiştir.

Son yıllarda katı faz özütleme tekniği eser metallerin zenginleştirilmesinde ve tayin basamağından önce girişim yapabilecek türlerin uzaklaştırılmasında kolonda katı faz özütleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı fazın tekrar kullanılabilirliği, basit ve ucuz olması, ayırmanın kolaylığı, yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşılabilirlik, akışa enjeksiyonlu sistemlerle birlikte kullanılabilirliği bu tekniğin önemli üstünlükleridir (Kendüzler, 2003; Wierucka ve Biziuk, 2014).

Katı faz özütleme tekniğinde aktif karbon, sitin, Amberlite XAD polimerleri, silika jel gibi farklı adsorbanlar eser metallerin zenginleştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yapılan ön çalışmalar da mangan iyonunu içeren çözeltiler Amberlite CG 120 içeren kolondan geçirilmiştir. En uygun zenginleştirme şartlarının belirlenmesi için mangan elementinin geri kazanma verimine geri alma çözeltilerinin cinsi, hacmi ve derişimi, pH, adsorban miktarı, örnek çözeltisi akış hızı ve geri alma çözeltilerinin akış hızı, örnek çözelti hacminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca çalışılan metale bazı diğer iyonların girişim etkisi incelenmiştir.

Ayrıca alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemin duyarlılığını artırmak için yarıklı kuvars boru kullanılmıştır. Ön çalışmalarda yarıklı kuvars boru için asetilen akış hızı ve yarıklı kuvars borunun alev başlığında yüksekliğinin mangan sinyaline etkisi de araştırılmıştır. En uygun şartlarda yöntemin gözlenebilme sınırı belirlenmiştir.

Standart referans madde olarak ıspanak yaprağı (NIST-1570a) kullanılmış ve yöntemin doğruluğu incelenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile gerçek örneklerde (Burdur yöresi ceviz örnekleri) mangan tayini yapılmıştır. Tayin basamağında yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (YKB-FAAS) yöntem kullanılmıştır.

1.1. Eser Elementler

Bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “eser element” denir. “eser derişim” olarak kabul edilen eser derişim aralığı gelişen eser analiz teknikleriyle zaman içerisinde derişim göstermiştir. İkinci dünya savaşından önce % $(10^{-1}-10^{-2})$, çok nadir olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % $(10^{-3}-10^{-5})$, 1970’lerden sonra % $(10^{-6}-10^{-8})$ derişimler eser derişim olarak kabul

görmüştür. Bugünkü kullanılan yaygın eser derişim aralığı % (10^{-2} - 10^{-6})'dır. % 10^{-6} 'nın altındaki derişim aralığı ise "ultra eser" olarak kabul edilmektedir (Yıldız, 2011).

Son yıllarda eser element analizi analitik kimyanın önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önemi de artmıştır. Bu nedenle elektronikten ziraat alanına kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkileri araştırılmıştır. Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki malzemeye olan ihtiyaç eser element analizinin öneminin artmasının sebeplerinden birisidir.

Eser element analizi terimi büyük miktarlarda ki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Bu ortamlar madenler, mineraller, metaller, su, sulu çözeltiler, bileşikler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Birçok durumda ise eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin için olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli kesinlik, duyarlık ve doğrulukla sonuç alınamaz. Örnek alma basamağında eser analiz problemi başlar. Özellikle katılar homojen olmayan bir dağılım gösterebilir. Bu durumda örnek alma problem olabilmektedir. Uygun örneğin alınması halinde ise tayinde kullanılacak aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar da diğer bir problemi oluşturabilir.

Eser element derişim tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalı aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analit uygun örnek içine alınır ya da küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır (Çetin, 2006).

1.2. Mangan Elementinin Özellikleri

Mangan elementi 1774 yılında keşfedilmiş olup atom numarası 25, kütle numarası 55' dir. Mangan periyodik cetvelin 7B grubunda yer almaktadır. Grimsi metal renklidir ve canlı dünyası için en önemli metallere birisidir. Birçok yükseltgenme basamağına sahip olup +2, +3 ve +7 önemli yükseltgenme basamaklarındandır. Erime noktası 1244°C ; kaynama noktası ise 1962°C ' dir.

Mangan, doğada %0,08 oranında bulunur. Yer altı kaynaklarından çıkarılan manganın çoğu çelik üretimi ve diğer sanayi kollarında kullanılmaktadır. Mangan elementi çevremizde her ortamda bulunmaktadır. Tuğlaya kırmızı rengini veren mangan

elementidir. Boyadaki pigment ve sırlarda kullanılır, ayrıca çelik alaşımında korozyona karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır (Baytak, 2003).

Mangan gerekli eser element olarak solunum ve fotosentezde önemlidir ve pek çok enzimin aktivatörüdür.

Bitkisel kökenli gıdalarda; özellikle pirinç ve buğdayda manganın derişimi çok fazla olmakla birlikte; ayrıca çay, soya fasulyesi, fındık ve yumurta gibi gıdalarda da fazla miktarda bulunur (Erdemir, 2013).

Mangan eksikliği sinir sistemini etkiler ve epilepsi benzeri rahatsızlıklara neden olabilir. Epileptik hastalarda kandaki mangan derişimi normale göre düşük bulunmuştur. Genellikle yetişkin organizmasında zehirli olmamakla birlikte; nispeten yüksek dozda veya kronik olarak aşırı doza maruz kalınması durumunda manganizm olarak adlandırılan ve belirtileri parkinson hastalığına benzeyen nörolojik bozukluğa neden olabilmektedir. Bu nörolojik rahatsızlık; kas sertliği, titreme, hareket bozukluğu durumu ile kendini gösterir, uzun maruz kalma durumunda ise bilişsel eksiklik, uyku hali, sanrı ve depresyona yol açabilir (Erdemir, 2013).

Mangan insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, mangan yokluğu da bazı sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu etkiler aşağıda sıralanmıştır (Çaylak, 2008).

- Şişmanlık
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Glikozin toleransı
- İskelet bozuklukları
- Nörolojik semptomlar
- Doğum hataları
- Saç renginde değişiklikler.

1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Karmaşık ortamlarda tayin elementinin miktarının eser düzeyde olması ve girişim yapabilecek türlerin bulunması nedeni ile çoğu zaman sağlıklı bir analiz yapmak mümkün değildir. Bu nedenle, çoğunlukla eser element analizi yapılmadan önce bir

ayırma-zenginleştirme işlemi uygulanması gereklidir. Zenginleştirme işlemleri ile analiz edilecek madde hem girişim yapabilecek türlerden uzaklaştırılır hem de daha küçük bir hacimde toplanarak deriştirilir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır.

Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemleri üç ayrı şekilde uygulanmaktadır. Bu uygulamalar şöyle sıralanabilir;

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

Ana bileşen çözeltiden ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebileceği için eser element tayinlerinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element tayinlerinde daha çok tercih edilmektedir. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (örneğin spektral girişimler) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element analizinde kompleks oluşumu ve ortam, doğrudan analizleri farklı şekillerde etkiler (Balcerzak, 2002). Bununla birlikte bazı analitler analizin tayin sınırına yakın ya da altında olabilir. Bu durumlarda zenginleştirme bu sorunları çözebilir ve kolay bir analiz sağlayabilir (Daoratanachai ve diğ., 2005).

Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır:

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
2. Eser elementler bilinen ve uygun bir ortama alındığında, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar azaltılır.
4. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.

5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

Zenginleştirme basamağının esas amacı, analit için gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve düşük derişimli türün derişimini artırarak tayin edilecek seviyeye getirmektir. Derişimin ne kadar artırıldığı zenginleştirme faktörüne bağlıdır. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.

Zenginleştirme katsayısı “P” ile ifade edilir. Zenginleştirme katsayısının formülü aşağıda gösterilmiştir.

$$P = C_f/C_0 = W_f/W_0 \times M_0/M_f \quad (1.1)$$

Burada;

W_0 : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g

W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı, g

M_0 : İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g

M_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g

C_0 : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L

C_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L'dir.

Zenginleştirmede geri kazanma verimi de önemli olan bir başka değişkendir. İdeal bir ayırma, ayrılmak istenen türün tamamının bulunduğu ortamdan ayrılmasıdır. Böylece % 100 geri kazanma verimi elde edilmiş olur. Fakat uygulamada % 99'dan daha iyi geri kazanma verimine ulaşmak genellikle mümkün değildir. Düşük derişimler de çalışıldığında, % 90-95'lik geri kazanma verimleri analitik çalışmalar için yeterli kabul edilmektedir (Mizuike, 1983).

Geri kazanma verimi R ile ifade edilir. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = \left(\frac{Q}{Q_0} \right) 100 \quad (1.2)$$

Burada;

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı,

Q₀: Numunede bulunan analiz elementinin miktarıdır.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinde şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

1. Zenginleştirme yönteminden sonra yapılan tayin yöntemi
2. İstenilen element sayısı
3. Eser elementlerin en düşük derişim sınırları
4. Seçilen yöntemin geri kazanma verimi
5. Zenginleştirme faktörü
6. Tekniğin karmaşıklığı
7. Örnek sayısı
8. Fiyat ve laboratuvar şartları
9. Kirlilik
10. Örnek büyüklüğü

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1.3.1. Sıvı-Sıvı özütleme yöntemi

Sıvı-sıvı özütleme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesinde iki faz bulunmaktadır. Bu fazlardan biri genellikle su diğeri de uygun bir organik çözücü olur. İki tür uygulaması olan bu yöntemin birinci uygulamasında; ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda kalmaktadır. İkinci uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler genellikle şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. İkinci uygulama daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını, metal iyonunun cinsi,

ligant, pH sulu fazdaki yan tepkimeler, sıcaklık ve çözücü türü etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanılarak sağlanmaya çalışılır. Hızlı ve basit uygulanması nedeniyle sıvı-sıvı özütleme yöntemi eser element zenginleştirmelerinde önemli bir yer tutar (Kendüzler, 2003).

1.3.2. İyon değiştirme yöntemi

Bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içerisinde aynı cinsten yüklü (pozitif yüklü iyonların pozitif iyonlarla, negatif yüklü iyonların negatif yüklü iyonlarla) başka iyonlarla yer değiştirmesi iyon değiştirme yönteminin temel prensibidir. İyon değiştirici reçineler eser elementlerin bu yolla zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır (Baytak, 2003).

İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilir ve eser elementin seçimli olarak tutunması sağlanır. Tutulan eser elementler daha küçük hacimli olan geri alma çözeltisi ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirme yapılır. Bu yöntem kullanılarak elde edilen zenginleştirme katsayısı başlangıçtaki örnek hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir.

Eser element tayininde kullanılacak olan iyon değiştiriciyi seçerken, iyon değiştirme kapasitesi, fonksiyonel grupların seçiciliği, iyon değiştirme hızı ve iyon değiştirme işleminin tersinirliği gibi ölçütler dikkate alınmaktadır (Kendüzler, 2003).

1.3.3. Elektroliz ile biriktirme yöntemi

Elektroliz ile biriktirme yöntemi çeşitli çözeltilerdeki eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır (Mizuike, 1983). Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

1.3.4. Uçuculaştırma yöntemi

İnorganik eser element tayininde metallerin uçurma ile zenginleştirilmesi yaygın kullanılan bir teknik değildir. Ancak kolay uçucu bazı elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılır. Uçurma ile zenginleştirmede ortam ile eser element

arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçuculuk maddelerin kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculukta artar (Mizuike, 1983).

Uçurma ile ayırma işleminde hem eser element hem de ana bileşen uçurularak ayrılabilir. Prensipte olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

1.3.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntem büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturarak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması esasına dayanmaktadır. Çöktürme yöntemlerinde çoğunlukla eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenlerde ayrılabilir. Çökelme pH' si denetlenerek seçimlilik artırılır.

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin nicel olarak ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Yeterli miktarda çökelek oluşumu için örnek çözeltiye gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökelek oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökeleğin üzerinde adsorplanır. Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden faydalanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. Örneğin 50-200 mL örnek için 5-10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır (Atalay, 2012).

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmada çöktürme işleminin uygulanması pek yaygın değildir. Çünkü, ana bileşen miktarı büyük olduğu için ana bileşeni çöktürecek reaktif de büyük olur ve bulaşma riski artar. Ayrıca ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu durum madde kaybına yol açar.

1.3.6. Katı faz özütleme yöntemi

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin değişmesine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesine dayanır. Yüzeyde derişimi artmış olan madde adsorplanmış madde, adsorplayan madde ise adsorban madde olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya, 2006).

Katı faz özütleme yönteminin esası, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanır. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından ayrılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemlerinin içerisinde katı faz özütleme yöntemi, hızlı, basit, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemin birçok üstünlüğü vardır.

Bunlar;

- Katı faz özütleme yöntemi kolonda gerçekleştirilirken, analizi yapılacak örnek çözültisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya başka uygun geri alma çözültisinin küçük bir hacmi ile hızlı bir şekilde kolondan alınır.
- Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözültisi olarak organik ve inorganik (çoğunlukla) çözücüler kullanılır. Geri alma çözültisinin miktarı genelde 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin yüksek miktarlarda kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca organik çözücüler yüksek hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.
- Bu yöntemin diğer bir üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir.
- Bu yöntem yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez derişik hale getirildiğinin bir ölçüsüdür (Kendüzler, 2003).
- Katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile kolay kombine olabilir. Bu da on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlar (Höl, 2005).

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında iyon değıştirme, kompleks oluşumu, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon etkili olabilir. Bu mekanizmalar eser elementin kimyasal yapısına ve katı fazın karakterine bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi genelde adsorpsiyon ve iyon değıştirme olaylarına dayanır. Ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde anyon ve katyon değıştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değıştiricilerde kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, oktadesil bağı silika-jel, C-18 bağı silika jel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir.

Kolon işlemlerinde yukarıda bahsedilen iyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebi ile polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılır ve hızlı tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı komplekslerin kullanımı, maskeleye ve pH kontrolü ile sağlanır. Böylece tayin edilecek türler, istenmeyen türlerden ayrılabilirler. Katı-sıvı özütlemesinde katı faz olarak C-18, selüloz, aktif karbon ve polimerik esash adsorbanlar tercih edilmektedir (Höl, 2005).

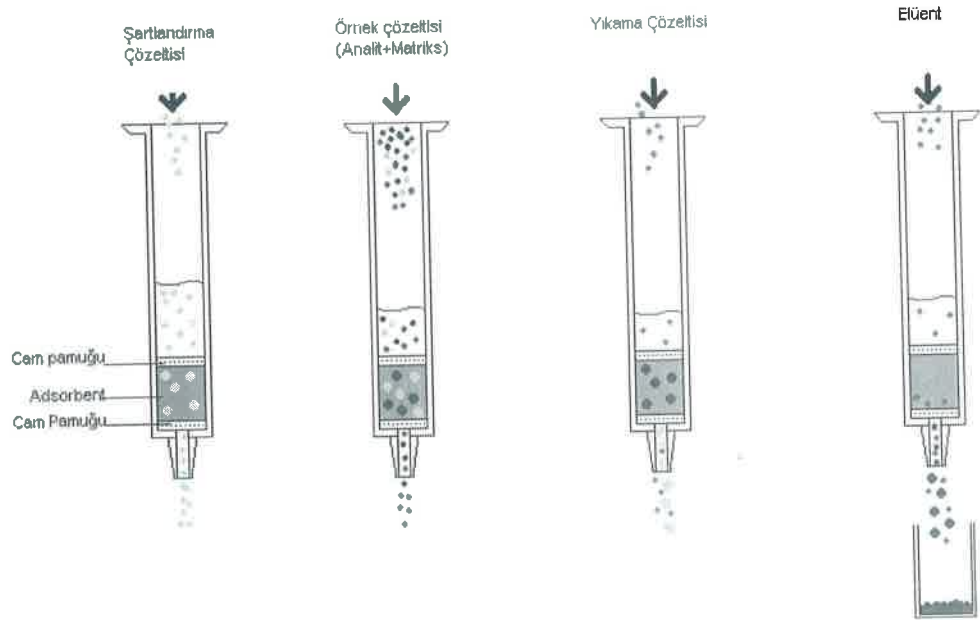
Katı faz özütleme tekniği genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, yarı geçirgen disk ile süzme ve çalkalama tekniğidir. Bu tekniklerden hangisi kullanılırsa kullanılsın katı faz özütleme tekniği dört temel basamaktan oluşur (Poole ve Poole, 1997).

- 1- Şartlandırma basamağı; katı faz ile örnek temas ettirilmeden önce, katı faz pH, polarite, iyonik şiddet gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (tanık çözelti) temas ettirilmesi ile şartlandırılması sağlanır. Bu basamağın eksik ya da yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün zayıf alıkonmasına neden olabilir.
- 2- Yükleme basamağı; örnek çözelti içerisindeki tayin edilecek türün katı faz ile temas ettirilmesi ile analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır.
- 3- Yıkama basamağı; diğer bileşenlerin adsorbandan veya katı fazdan uzaklaştırılması için katı faz bir çözücü ile muamele edilir. Bu basamakta çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü tayin edilecek türü etkilememeli diğer bileşenleri ise önemli ölçüde katı fazdan söküp alabilmelidir.
- 4- Geri alma basamağı; tayin edilecek türleri katı fazdan sökebilmek için katı faz, küçük hacimde bir çözelti veya saf bir çözücü ile temas ettirilir. Bu basamakta kullanılan geri alma çözeltisinin tayin edilecek maddenin tamamını katı fazdan sökmesi beklenir (Çabuk, 2012).

1.3.6.1. Kolon tekniği

Katı faz özütleme tekniği özellikle kolon sistemine uygulandığında oldukça hızlı ve basit olabilmektedir. Şekil 1.1'de gösterilen teknik, katı faz özütleme yönteminin en yaygın kullanımını ve sürekli sistem olarak bilinir. Eser element zenginleştirmelerinde genel olarak 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bazı katı faz özütleme

tekniklerinde kullanılan kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu cam pamuk veya gözenekli disk desteği bulunur. Bu sistemde destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolonda iyice yerleşmesi için hareketli sıvı faz kolondan geçirilir. Kolonda ki dolgu maddesi tanık çözelti ile şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli bir akış hızı ile geçirilir. Adsorbanda tutunan tayin elementlerini geri almak için kolona az miktarda (5-10 mL) çözücü (geri alma çözeltisi, eluent) ilave edilir ve bir ölçülü balonda toplanır. Kolon dolgu maddesinden (adsorban), geri alma çözücüsüne alınan tayin elementleri uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirme katsayılarına ulaşılabilir (Çabuk, 2012).



Şekil 1.1. Katı faz özütleme yönteminde dört adım (Atalay, 2012)

1.3.6.2. Çalkalama tekniği

Bu teknikte analit içeren çözeltiye, adsorban katılarak belirli süre çalkalanır. Çalkalama ultrasonik veya mekanik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, dekantasyon veya süzme ile çözülden ayrılır. Katı fazdaki elementler, uygun bir çözücü ile geri kazanıldıktan sonra veya doğrudan da tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbanın uygun olan bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülmesi gerekir (Kendüzler, 2003).

1.3.6.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilebilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip olan elementler için uygundur (Kendüzler, 2003).

1.4. Katı Faz Özütleme Yöntemi ile Mangan Tayini için Bazı Çalışmalar

Sharma ve Pant, yaptıkları çalışmada Amberlite XAD-16' yı gallik asit ile modifiye ederek şelatlaştırıcı adsorban elde etmişlerdir. Hazırladıkları bu adsorbanı Mn(II), Cr(III), Fe(III), Ni(II), Co(II) ve Cu(II)' zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. Tayin basamağında FAAS kullanılmıştır. Geliştirilen bu yöntemde, geri kazanma verimleri çalışılan bütün elementler için %95' ten fazla bulunmuştur. Zenginleştirilme katsayıları ise 200, 300, 400, 300, 285, 400 adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 180 mol/g, 216 mol/g, 403 mol/g, 250 mol/g, 281 mol/g ve 344 mol/g olarak bulunmuştur (Sharma ve Pant, 2009).

Duran ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirme şartlarını araştırmışlar ve tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometrisini kullanmışlardır. Bu çalışmada adsorban olarak Amberlite XAD-2000 reçinesini kullanmışlar ve çalışılan Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını Na-DDTC ile kompleksleştirerek kolondan geçirmişlerdir. Ön zenginleştirme basamağında pH, Na-DDTC miktarı, örnek hacmi, akış hızı ve yabancı iyonların etkisi gibi parametreler incelenmiştir (Duran ve diğ., 2007).

Ghaedi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada gerçek örneklerdeki Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının katı faz özütlemesinden sonra FAAS metoduyla belirlenmesi için basit ve seçici bir model geliştirmişlerdir. Bu çalışmada Amberlite XAD-16'yı 3-(2,6-diklorofenil)(1H-indol-3-il)metil)-1 H-indol(DCPIMI) ile modifiye ederek şelatlaştırıcı adsorban elde etmişlerdir. Bu çalışma pH 5'de gerçekleştirilmiştir. Katı fazda tutunan metal iyonları asetonlu 6 mL 4 M HNO_3 (aseton içinde) ile alınmıştır. Çalışmada geri alma çözeltisi ve örnek çözücünün akış hızları, ligand derişimi, yüzey aktif maddenin (sümfaktant) miktarı ve geri alma çözücünün şartları incelenmiştir. Örnek hacmi 1350 mL olarak belirlenmiş ve zenginleştirme faktörü 225 olarak bulunmuştur (Ghaedi ve diğ., 2009).

Khajeh ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, mangan ve kobaltı su örneklerinden uzaklaştıracak düşük maliyetli bir tutucu madde geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çay atığını katı faz özütlemeye mangan ve kobalt iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle tespitinde kullanmışlardır. Cevap yüzey metodolojisi (RSM) ve yapay hibrit sinir ağı-nöron ağı-parçacık yığın (ANN-PSO), çay atığı ekstraksiyon işleminde optimizasyonların ve tahmini modellerin geliştirilmesi için kullanılmıştır. Mangan ve kobalt için pH, çay atığı miktarı, PAN (kompleks yapıcı) derişimi, eluent hacmi, eluent derişimi, çözelti ve eluent akış hızı optimizasyonları yapılmıştır. Bunların modellenmesi ve optimizasyonunda iki yaklaşım kıyaslanmıştır. Sonuçlar ANN'nin RSM'ye göre üstünlüğünü göstermiştir. Optimum koşullar altında, mangan ve kobaltın gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,5 ve 0,67 $\mu g/L$ dir. Bu yöntem mangan ve kobaltın su örneklerinden ön deriştirilmesi ve tayini için kullanmışlardır (Khajeh ve diğ., 2013).

Pourjavid ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada mangan ve demirin eser miktarının tayini için değıştirilmiş, seçici ve yüksek hassasiyetli bir izlek oluşturulmuştur. 3-(1-metil-1H-pirol-2-il)-1 H-pirazol-5-karboksilik asit (MPPC)'yi grafen oksitle modifiye ederek şelatlaştırıcı bir kompleks elde etmişlerdir. pH, akış hızı ve örnek hacmi, eluentin hacmi ve derişimi, aynı zamanda girişim yapabilecek iyonların mangan ve demirin geri kazanma verimlerine etkileri araştırılmıştır. Mangan ve demir için gözlenebilme sınırları sırasıyla 145 ve 162 ng/L olarak bulunmuştur. Kalibrasyon mangan iyonları için 0,31-355 $\mu g/L$ aralığında ve demir iyonları için 0,34-380 $\mu g/L$

aralığında doğrusaldır. Bu yöntem suda, yiyeceklerde ve biyolojik örneklerdeki iyonların saptanmasında başarıyla uygulanmıştır (Pourjavid ve diğ., 2013).

Özcan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yiyecek ve su örneklerindeki mangan, demir ve kurşun iyonlarını çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak kolondan geçirilerek tayin etmişlerdir. Yüzeğe tutunmaya karbon nanotüpte sayısal olarak pH 9,0'da ulaşılmış, kolonda tutunan analit içerikleri 1 M HNO₃ (aseton içinde) çözeltisi ile geri alınmıştır. Parametre etkileri olarak çözeltinin pH' si, çözücü türü, örnek hacmi, eluent çözelti akış hızı, girişim yapıcı iyon sunulan prosedürün optimizasyonu için incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 20 olarak hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı 3,5 µg/L (Mn)-8,0 µg/L (Pb) olarak bulunmuştur. Sunulan prosedürün geçerliliği göl suyunun TMDA analizi ve HR-1 akarsu çökeltisi referans materyali ile kontrol edilmiştir. Bu yöntem çevresel örneklerde analit iyonun saptanmasında uygulanmıştır (Özcan ve diğ., 2010).

Kendüzler ve Türker yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonlarını 1-nitrozo-3,6-disülfonik asit-2-naftol ile kompleks oluşturup, kompleksi içeren çözeltiyi belirlenen en uygun şartlarda Ambersob 572 içeren kolondan geçirip ve kolonda tutunan bakır kompleksini uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanmışlardır. Tayin basamağında FAAS'ni kullanmışlardır. Optimum zenginleştirme için en uygun şartlar araştırılmış ve geliştirilen metot gerçek örneklere başarıyla uygulanmıştır (Kendüzler ve Türker, 2003).

Liang ve arkadaşları mangan, nikel ve kadmiyum iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu mikro kolonda tutunmasını sağlamışlardır. Tayin basamağında ICP-AES kullanılmıştır. Yapılan çalışmada çalışılan metaller pH 8,0' de kantitatif olarak adsorplanmış ve geri alma basamağında 0,5 M HNO₃ kullanılmıştır (Liang ve diğ., 2004).

Tüzen ve arkadaşları, Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının çok duvarlı karbon nano tüp üzerine immobilize edilmiş *Pseudomonas aeruginosa*' yı biyosorbent olarak kullanarak katı faz özütleme tekniğini kullanmışlardır. Çalışmada sulu çözeltinin pH' si, elüent tipi ve hacmi, örnek hacmi gibi parametreler kontrol edilmiştir. Ayrıca sistemde alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metallerinin girişim etkileri de incelenmiştir (Tüzen ve diğ., 2008).

Soylak ve arkadaşları, kolon dolgu maddesi olarak Diaion SP-850 reçinesini kullanmışlar ve çevresel örneklerdeki mangan, krom, kobalt, bakır, kadmiyum ve

kurşun elementlerini alfa-benzoin oksimle kompleksleştirerek kolondan geçirmişlerdir. Geri alma çözeltisi olarak 1 M HNO₃ kullanılmıştır. Geri kazanma verimi üzerine çözelti pH'si, elüent tipi, reçine miktarı, girişim yapabilecek iyonları ve örnek hacmi etkisi incelenmiştir. Uygun çalışma pH' sı 8,0, reçine miktarı 700 mg ve tüm eser elementler için ortalama geri kazanma verimi % 95 seviyesinde bulunmuştur (Soylak ve diğ., 2006).

Tokalioğlu ve arkadaşları doğal su örneklerinde Mn, Ni, Fe, Cd, Cu, Pb ve Cr tayinini Amberlite XAD-118 reçinesine immobilizasyonla 1-(2-piridilazo) 2-naftol reaktifini tutturmuş ve katı faz özütleme tekniği ile FAAS ile tayin etmişler (Tokalioğlu ve diğ., 2006).

Arık ve Türker, poliakrilonitrili (PAN) katı faz olarak kullanmışlar ve sulu çözeltilerdeki Cu, Mn ve Ni' in zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. En uygun şartlar için PAN miktarı, pH, geri alma çözeltisinin derişimi ve örnek hacminin geri kazanma verimine etkileri incelenmiştir. Derişik hidroklorik asit kullanarak PAN' da tutunan elementleri % 100 verimle geri almışlardır (Arık ve Türker, 1991).

Tüzen ve arkadaşları Pb(II), Mn(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının 1-(2-pridilazo) 2-naftol (PAN) kompleksleri şeklinde XAD dolgulu kolondan pH 9' da tutunmalarını sağlamış ve FAAS ile tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem çeşitli su örneklerine, mantar, sigara tütünü ve siyah çay gibi çeşitli örneklere uygulanmıştır (Tüzen ve diğ., 2004).

Narin ve arkadaşları Mn, Cu, Co, Cd, Pb, Ni ve Cr iyonları için pirokatekol viyoleto kompleksleştiricisini kullanarak bu elementlerin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Katı faz olarak aktif karbon kullanılmıştır. Çalışmada, çözeltinin pH' si, aktif karbon miktarı, ligant derişimi, çözelti akış hızı ve hacminin çalışılan metaller için geri kazanma verimlerine etkileri incelenmiştir. Çalışılan metaller pH 4-8 arasında katı faza tutturulmuş ve geri alma çözeltisi olarak da 10 mL 1 M HNO₃ kullanılmıştır. Geliştirdikleri bu yöntem Kayseri ve Niğde ilindeki bazı su örneklerine uygulanmıştır (Narin ve diğ., 2000).

1.5. Yarıkli Kuvars Boru Kullanılarak Yapılan Bazı Çalışmalar

Titretir ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alevli atomik absorpsiyon spektrometri ve yarıkli kuvars boru atom tuzağı kullanarak antimon duyarlığını

geliştirmek için yeni bir yöntem geliştirmişler. FAAS, SQT-FAAS ve SQT-AT-FAAS teknikleri ile elde edilen analitik sonuçlar karşılaştırılmıştır. Analitik parametreler, yani sulu ortamın oluşumu, örnek akış hızı, alev koşulları, alev başlığı ve SQT arasındaki mesafe, numune alma süresi ve organik çözücü tipi ve hacmi optimize edilmiştir. SQT-AT-FAAS kullanılarak, 25 mL' lik örnek 4 dakikada toplandığında gözlenebilme sınırı 3,9 µg/L olup duyarlılıkta 369 kat artış elde edilmiştir. Antimon sinyallerine bazı elementlerin girişim etkileri de incelenmiştir (Titretir ve diğ., 2012).

Arslan ve arkadaşları FAAS ile indiyum tayininde duyarlılık artırma çalışmalarını YKB-FAAS ve YKB-AT-FAAS kullanarak yapmışlardır. Yarıklı kuvars boruyu atomun toplandığı bir atom tuzağı olarak kullanmışlardır. Sinyal analitin tuzak yüzeyinde tutunmasından sonra 10 µL MIBK püskürtülmesiyle elde edilmiştir. Duyarlılık, YKB-AT-FAAS sistemi ile geleneksel FAAS'ye göre 400 kat ve YKB-FAAS'ye göre 279 kat geliştirilmiştir. Karakteristik derişim 3,63 ng/mL gözlenebilme sınırı 2,60 ng/mL olarak bulunmuştur. Örnek akış hızı 7 mL/min ve toplama periyodu 5 dakikadır. Bu çalışmalara ek olarak indiyum sinyali üzerine girişim yapabilecek bazı elementler çalışılmıştır. Tutunan indiyum türlerinin karakterizasyonu foto elektron spektrofotometri (X-RAY) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve indiyumun yarıklı kuvars borunun iç yüzeyinde In₂O₃ olarak tutunduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu İndiyum standart referans madde (Montana toprağı, SRM 2710) kullanılarak kontrol edilmiştir (Arslan ve diğ., 2011).

Kılınç ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, FAAS yöntemi ile YKB kullanarak Bi tayini için duyarlı bir yöntem geliştirmişlerdir. YKB-FAAS ile duyarlılık 2,1 kat ve YKT-AT-FAAS ile 256 kat duyarlılık artışı sağlanmıştır. Bu çalışmada gözlenebilme sınırı (LOD) değeri 1,6 ng/mL, % RSD değeri % 4,0 olarak, 5 kez tekrarlanmış sonucun ölçüm değeri 7,5 ng/mL olarak hesaplanmıştır (Kılınç ve diğ., 2012).

Kaya yaptığı çalışmada, kuvarstan yapılmış atom tutucu yarıklı boru (YKB) kullanarak Cd, Pb ve Cu' ın tayini için AAS nin duyarlılığındaki artışını çalışmıştır. Bu amaçla; tüp çapı, üst yarık uzunluğu, tüp et kalınlığı ve tüp uzunluğu gibi parametreleri incelemiştir. 1,5 mm' lik tüp et kalınlığı 12 cm' lik tüp uzunluğu, 1 cm' lik üst yarık uzunluğu ve 6 mm'lik tüp çapının kullanılmasıyla kadmiyum için 13 kat, kurşun için 7 kat ve bakır için ise 3 katlık bir duyarlılık artışı elde etmiştir (Kaya, 2008).

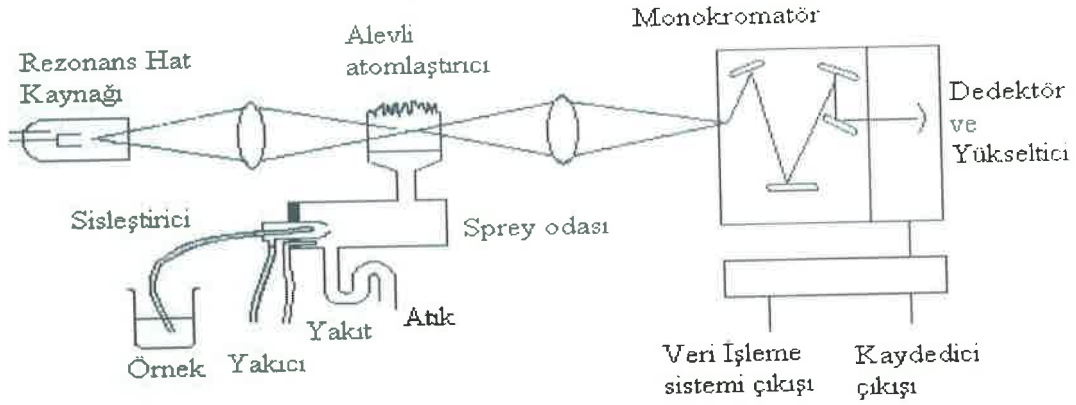
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi doğruluğu ve tekrarlanabilirlik özelliğinin iyi olması sebebiyle çeşitli elementlerin tayininde en yaygın kullanılan analitik tekniklerden birisidir. AAS, sıcak bir gaz ortamında bulunan element atomları üzerine kendisinin elektronik geçişlerine uygun ışınlar gönderilip onları absorplaması ilkesine dayanmaktadır (Gündüz, 2007). Işığı absorbe eden atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine (kararsız yapı) geçerler. Absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometresi 70 kadar elementin nicel ve nitel tayininde kullanılır (Bayburtlu, 2013).

1.6.1. Atomik absorpsiyon spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülmektedir. Bu işlemler için kullanılmakta olan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temel olarak aynı bileşenlere sahiptir. Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak aşağıdaki bileşenlerden meydana gelir (Şekil 1.2).

1. Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
2. Örnekten serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
3. Dalga boyu seçicisi (monokromatör),
4. Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımlar.



Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi (Höl, 2005)

Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları yayan ışın kaynaklarıdır. Bu kaynaktan atomlaştırıcı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamından ilâve ışınların yayılması nedeniyle atomlaştırıcıdan yayılan ışınlar çok dalga boylu ışınlar da oluşabilmektedir. İdeal bir atomlaştırıcının emisyon yapmaması istensedeyse, bunun sağlanması uygulamada pek mümkün değildir.

Absorpsiyon ölçmelerinde atomlaştırıcı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırıcı arasında konan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırıcıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturur ve elektronik devreler de sadece bu akımı yükseltir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırıcıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir.

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilerek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle

kararlılık tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür (Çabuk, 2012).

1.6.1.1. Işın kaynakları

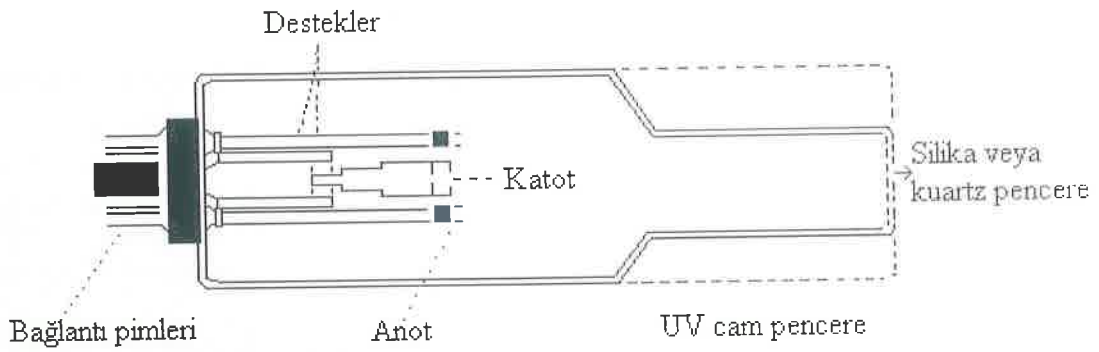
Analitik tayinlerde atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi elektronik geçiş enerjilerinin her elemente has ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002–0,005 nm) nedeniyle oldukça ayırt edicidir. Absorbans ve derişim arasında doğrusal bir ilişkinin olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmaz olur. Ayrıca bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorbe edilir (Yıldız ve Genç, 1993).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir üstünlüktür (Özcan, 2001). Atomik absorpsiyon spektroskopide kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), buhar boşalım lambaları, sürekli ışık kaynakları, yüksek ışımalı lambalar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS' de daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

- Oyuk katot lambaları

Bir oyuk katot lambası, inert bir gazla (argon veya neon) doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir katot ve bir anottan oluşur (Şekil 1.3). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan ya da analit ile kaplanmış bir metalden yapılır. Katodun çapı 3-5 mm'dir. Anot kalınca bir tel olup genellikle tungsten, tantan, nikel veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görümler alan ışınlarını geçirmesi için kuvars veya camdan yapılmış bir pencere bulunmaktadır. Lambadaki anotla katot arasına belirli bir potansiyel uygulandığı zaman

lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katotta bulunan metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Koparılan bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışınmasını yaparlar (Höl, 2005).



Şekil 1.3. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü (Höl, 2005)

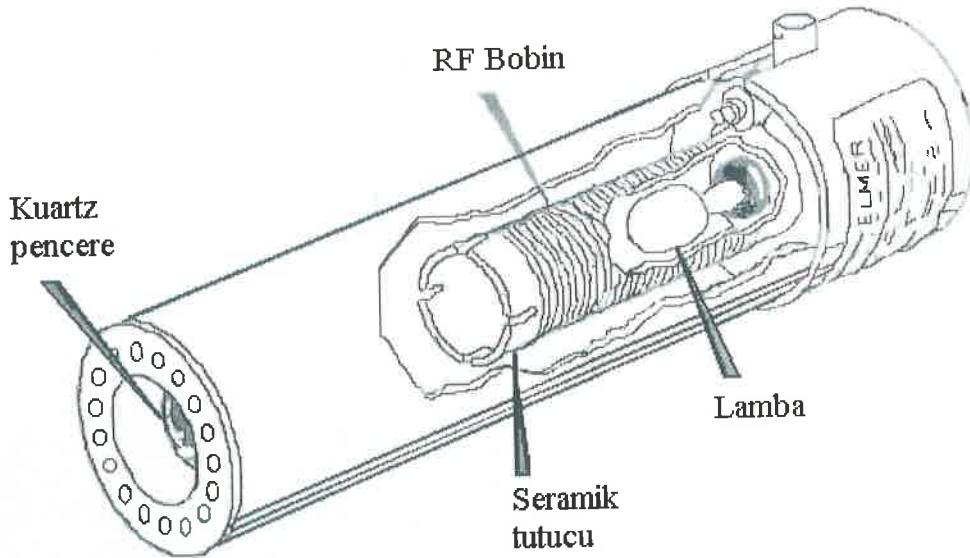
Oyuk katot lambasının kullanılmasının en önemli üstünlükleri dar emisyon aralığı, analite uygun karakteristik spektrumlar elde edilmesi (anahtar-kilit etki), şiddetli kararlı sinyaller elde edilmesidir. Her element için ayrı bir oyuk katot lambasının kullanılması en önemli zayıf yanıdır (Gündüz 2007). Bu zayıf yanından dolayı birkaç elementli oyuk katot lambalarının kullanımı giderek artmaktadır. Birden fazla metali tayin etmek için kullanılan oyuk katot lambalarında katot üzerine çeşitli metal karışımları kaplanır (Gündüz 2007). Çok elementli lambalardaki en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının kötüleşmesidir (Yıldız ve Genç, 1993).

- Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde ışık kaynağı olarak çok kullanılmaktadır. Elektrotsuz boşalım lambaları çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük

üstünlüğü ışığın şiddetini arttırmasıdır. Ayrıca düşük maliyetle üretilmektedirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 3-8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0,5-1 cm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuvars tüpten oluşmaktadırlar. Birkaç yüz pascal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt'dan 200 watt'a kadar bir güç uygulanmaktadır.

EDL'ler vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle UV bölgede büyük bir üstünlüğe sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri sebebiyle yüksek ışımaya şiddeti oldukça önemlidir. EDL'ler As, Sb, Se gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha kararlı ve uzun ömürlüdürler (Özcan, 2001). Şekil 1.4' te elektrotsuz boşalım lambasının şekli verilmiştir.



Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambası (Skoog ve diğ., 2012)

1.6.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırma bir numunenin gaz halindeki atomlara veya temel iyonlara dönüştürülmesi işlemine denir. Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel enerji düzeyindeki atom buharlarını oluşturmaktır. Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırma işlemidir; bu süreç sırasında numune atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır (Skoog ve diğ., 2012).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin de analiz başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. Bu nedenle düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Yöntemin kesinlik, duyarlılık ve doğruluk gibi nitelikleri büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliğine ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik absorpsiyon spektrometresinde en önemli basamaktır (Skoog ve diğ., 2012).

Atomlaştırıcılar 5'e ayrılır (Yıldız ve Genç, 1993). Bunlar;

- Alevli atomlaştırma
- Elektrotermal atomlaştırma
- Akkor boşalımlı atomlaştırma
- Hidrür atomlaştırma
- Soğuk-buhar atomlaştırma

- Alevli atomlaştırıcı

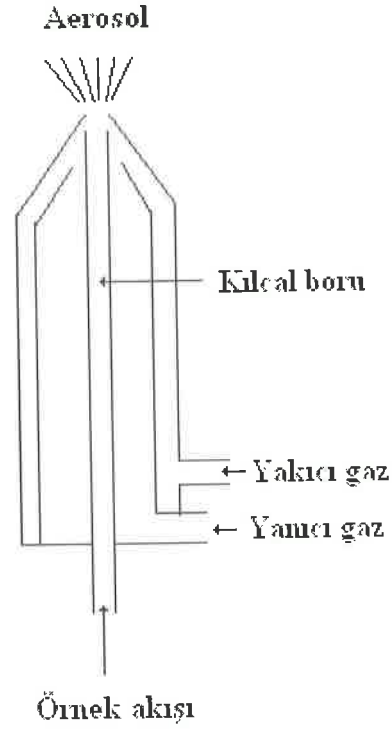
rnek içerisinde bulunan analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılarıdır. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, diazot monoksit (N_2O) ve oksijen yanıcı gaz olarak da hidrojen (H_2), asetilen

(C_2H_2) ve propan (C_3H_8) gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri Çizelge 1.1' de verilmiştir (Çabuk, 2012).

Çizelge1.1. Bazı alev türlerinin özellikleri

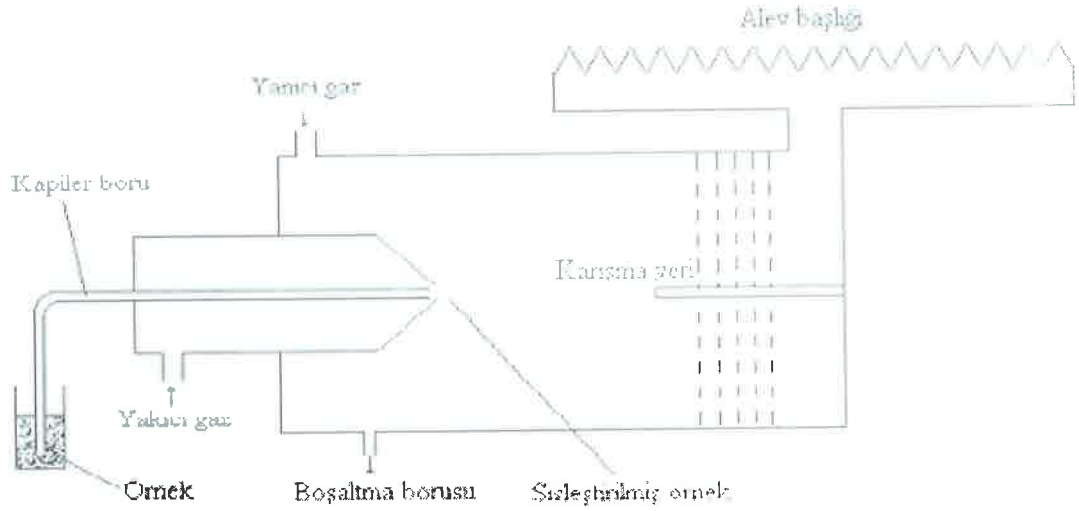
Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık, °C
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Hava	2050
Propan	Hava	1930
Hidrojen	Nitrozoksit (N_2O)	2650
Asetilen	Nitrozoksit (N_2O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır. Şekil 1.5' te görüldüğü gibi ön-karıştırmaz (türbülent akımlı) alev başlıkları, nebulizörle birlikte imal edilmiştir. Örnek çözeltisi kılcal bir borudan yakıcı ve yanıcı gazların sağladığı venturi etkisi ile emilir. Genellikle örnek akış hızı dakikada 1-3 mL' dir. Bu başlıkların en önemli üstünlüğü aleve daha fazla örnek çözeltisinin gitmesini ve böylece daha temsili bir analizin yapılmasını sağlamasıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarına göre geri saçılma ve patlama ihtimali daha azdır. Alev yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin yüksekliği ise önemli mahsurlarıdır. Gürültülü çalışan bu atomlaştırıcılar floresans ve emisyon çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmazlar (Çabuk, 2012).



Şekil 1.5. Ön-karıştırmaz alev başlığının şematik görünüşü (Robinson, 1990)

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi ön-karıştırmalı (laminer akımlı) alev başlıklarında örnek çözeltisi yakıcı gazın yardımıyla kılcal borudan emilir (Ebdon, 1982). Örnekten gelen aerosoller muhtelif engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte aleve taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı aleve taşınamaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışın yollarının daha uzun olması sebebiyle duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Aleve taşınma oranının ve örnek emiş hızının düşüklüğü bu alev başlıklarının yetersizliğidir (Kendüzler, 2003).



Şekil 1.6. Ön-karıştırılmalı alev başlığının şematik görünüşü (Çabuk, 2012)

Yakıcı gaz yardımı ile emilen çözeltinin alev ulaşma oranı ve çözücünün buharlaşma hızı örnek ve standart çözeltilerinin viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleriyle atomlaştırıcıda kullanılan sisleştiricinin yapısına bağlı olarak değişir.

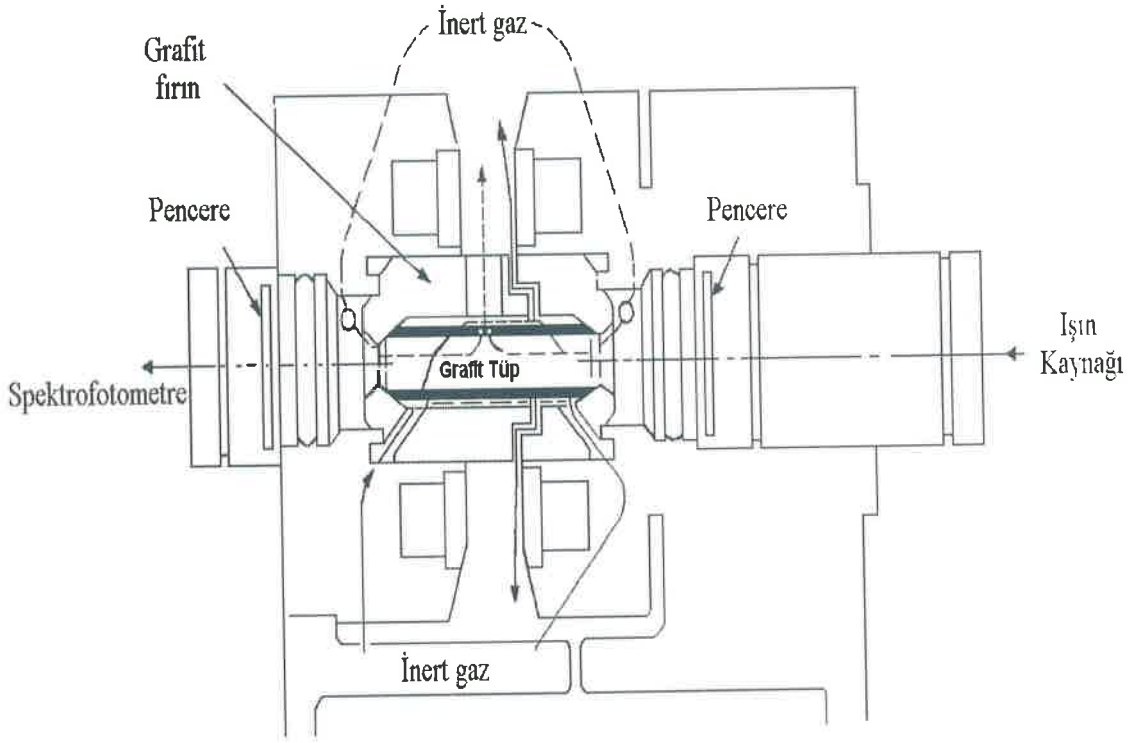
Sis halinde alev ortamına ulaşan çözeltideki çözülmüş maddeler ısının etkisiyle çözücü buharlaştıktan sonra, kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, çözücünün türüne ve damlacıkların büyüklüğüne bağlıdır. Alevin sıcaklığına bağlı olarak katı tanecikler çeşitli değişikliklere uğrar. İnorganik maddeler birbirleriyle veya alevdeki gazlarla tepkimeye girer ve organik maddeler yanar. Alev ortamında oluşan analiz elementinin tuzları ise sıcaklığın etkisiyle serbest atomlarına dönüşür. Bu serbest atomlar kaynaktan gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok karmaşıktır. Çözelti halinden absorpsiyona kadar alev ortamında meydana gelen olaylar Şekil 1.7’de basit bir şekilde gösterilmiştir (Kendüzler, 2003).

Alevli AAS'de kesin ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Alev başlığının genişlik ve yüksekliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu sebeple tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için başlığın alt kısmında, serbest atomların oluşumu ve yükseltgenmeleri geç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır.

Alevli oluşturan gazların oranı da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir öneme sahiptir. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamının yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır (Çabuk, 2012).

- Elektrotermal atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmaz alev başlıklarında ise yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa (10^{-4} s) olması bu atomlaştırıcıların önemli problemleridir. Bu problemleri gidermek için 1970'li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1.8). Bu atomlaştırıcılarda atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olması ve atomlaşma süresinin çok kısa olmasından dolayı duyarlık; alevli yöntemlere göre en az 1000 kat daha iyidir (Kendüzler, 2003).



Şekil 1.8. Grafrit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü (Skoog ve ark., 2012)

Günümüzde grafrit fırınlar en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılardır. Bu fırınlar, 20-30 mm uzunluğunda, genellikle 5-10 mm çapında ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir görünümündedir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda atomlaşma bir kaç ön basamaktan sonra gerçekleşir. Birkaç mikrolitre hacmindeki örnek elektrik akımıyla ısıtılan tantal, karbon veya iletken bir yüzey üzerinde düşük sıcaklıkta kurutulur (çözücü buharlaştırılır), sonra sıcaklık yükseltilerek örnek kül edilir. Küllendirmeden sonra mümkün olan en kısa sürede akım artırılarak sıcaklık atomlaşma sıcaklığına çıkarılır ve tayin elementinin serbest atomlarının oluşması sağlanır. Atomlaşma basamağı dışındaki tüm ısıtma basamaklarında grafrit tüpün iç ve dış kısmından inert bir gaz geçirilerek tüpün yanması engellenir. Atomlaşma kademesinde inert gazın kesilmesinin nedeni; oluşan serbest atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmalarını sağlayarak duyarlılığı artırmaktır.

Grafrit fırınlı atomlaştırıcıların, grafrit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olması ancak, alevli atomlaştırıcılara göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Temel halde serbest atomların ışık yolunda alıkonma süresi alevli atomlaştırmacılarıdaki alıkonma süresinden daha fazla olduğu için, duyarlık alevli atomlaştırmacıları göre 10^2 - 10^5 kat daha yüksektir. Bu nedenle alevli atomlaştırmacıları $\mu\text{g/mL}$ seviyesinde tayin yapılabilirken elektrotermal atomlaştırmacıları ng/mL seviyesinde tayin yapılabilir.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterlidir. Genellikle bir ölçüm için 5-50 μL kullanılmaktadır.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur. Argon gazı vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar.
- Yanıcı ve yakıcı kullanılmadığı için tayin elementi üzerinde bu gazların bozucu etkisi gözlenmez.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar ısısal ve kimyasal olarak daha iyi kontrol edilebilir. Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi de mümkündür.
- Zehirli maddelerle çalışıldığında, örnek çok az kullanıldığından, daha az zehirli buhar oluşur.
- Grafit fırınlı atomlaştırmacılarıda, tekrarlanabilirlik düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile kesiksiz ve sürekli analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği açısından uygundur (Kendüzler, 2003).

Elektrotermal atomlaştırmacının aleve göre bazı yetersizlikleri de vardır.

Bunlar;

- Analiz süresi daha uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı kademeli sıcaklık artışları sebebi ile yaklaşık iki dakika sürerken alevdeki analiz süresi ise yaklaşık 15 saniyedir.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha fazladır.
- Kül etme basamağında yüksek sıcaklık sebebiyle tayin elementi kaybı olabilir.

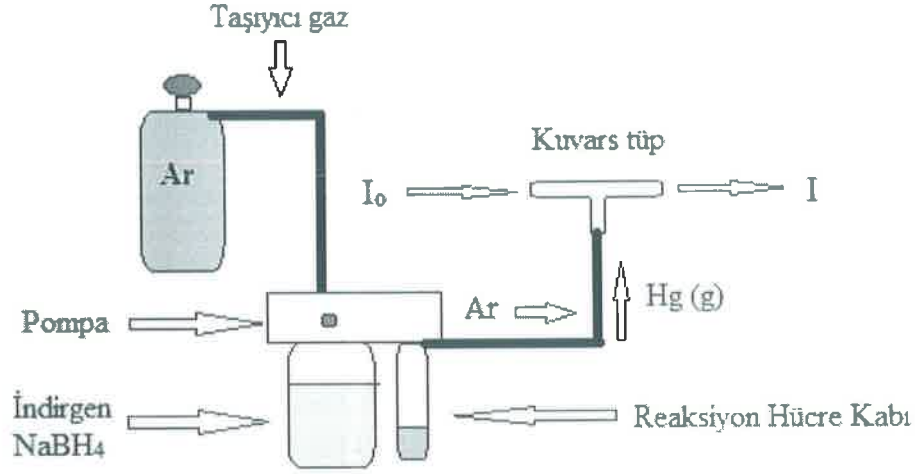
- Kesinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- Alevli atomlaştırıcılara göre deneysel koşulların ayarlanması daha zordur.
- Özellikle inert gaz ihtiyacı ve grafit tüp kullanım ömrünün sınırlı olması nedeni ile pahalı bir yöntemdir (Çabuk, 2012).

- Hidrür oluşturmali atomlaştırıcılar

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar, kalay, arsenik, selenyum, bizmut, germanyum ve kurşun gibi hidrürleri oluşturulabilen elementler için kullanılır. Bu yöntemde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile (NaBH_4 , Zn) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve aleve ya da ısıtılmış kuvars tüpe gönderilir. Aleve girişimin fazla olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir (Skoog ve diğ., 2012). Bu sistemde sabit hızda akan numune çözeltisi ile sabit hızda akan tetrahidroborat ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazındaki hidrojen gazı, metal hidrür ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya gönderilir. Sıvı ise atık kısmından yer çekimiyle veya pompa yardımıyla atılır. Yapılan işlem bu elementler için gözlenebilirlik sınırını 10 ile 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça zehirli olmaları nedeniyle, düşük derişimlerin tayini oldukça önemlidir. Aleve ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır. N_2 kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşabilir. Ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir (Çabuk, 2012).

- Soğuk buhar atomlaştırıcılar

Hidrür oluşturmali atomlaştırıcılarla benzerlik gösteren bu yöntemde herhangi bir ısıtma uygulaması bulunmamakta ve sadece cıva tayini yapılmaktadır. Cıvanın oda sıcaklığında bile buhar basıncının yüksek olmasından faydalanılan bu yöntemde öncelikle çözelti içerisindeki cıva, Hg(II) haline dönüştürülür. Sonra çözeltiye indirgen Sn(II) veya NaBH_4 eklenerek Hg(II) metalik cıva haline indirgenir ve inert gaz olarak kullanılan Ar veya He gazları ile atomlaştırıcıya taşınır. Atomlaştırıcı olarak HGAAS tekniğinde de olduğu gibi kuvars cam boru kullanılır. Cam borunun uzunluğu sayesinde temel haldeki cıvanın alıkonma süresi yani cıvaya özgü dalga boyundaki ışınla temas süresi artar ve yöntemin duyarlılığı da artar (Sarica, 2011). Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi Şekil 1.9' da verilmiştir.



Şekil 1.9. Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünüşü (Çabuk, 2012)

1.6.1.3. Monokromatör

Oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcıdaki olası uyarılmalarından dolayı birden fazla dalga boyunda ışınlar meydana gelmektedir. Bu sebeple atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) de bağlıdır. AAS tekniğinde atomlaştırıcıda yayılan ışınlar çok fazla olmadığından spektrumu en karmaşık elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür (Çabuk, 2012).

1.6.1.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılmaktadır. Foto çoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), anot ve oluşan elektronların sayısını artıran dinotlardan ibaret bir vakum fotoselidir.

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve koparılan bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı bir kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronların hızları artarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır.

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, ışığı geçiren malzemenin cinsi ve katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü alaşımıdır. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorpsiyonu, derişim vb. şekilde okunur (Kendüzler, 2003).

1.6.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

Girişim (interferens), element ya da bileşiklerin başka bir elementin sinyalini bozmasına denir. AAS'deki girişimler atomlaştırıcıya, analite, örneğe, bağlı olarak değişiklikler gösterir. Örnek verilmesindeki değişiklikler, hafıza (memory) etkisi ve zemin sinyalleri fiziksel girişim etkilerini arttırabilir. Tayin elementinin matriks bileşeni, tüp malzemesi veya inert gazla tepkimeye girmesi kimyasal girişimlere sebep olur (Höl, 2005).

1.6.2.1. Fiziksel girişimler

Deneylerde kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda alev taşıyan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı örnek ve standart çözelti için

farklı olur. Bu farklılık da birim hacimde çözelti başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının farklı olmasına neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar alınamaz.

Fiziksel girişimler standart ve örnek çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu da örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi iyon değiştirme, özütleme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama da alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktır (Kendüzler, 2003).

1.6.2.2. Kimyasal girişimler

Atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması esnasında gaz fazında absorpsiyon değerini değiştiren çeşitli kimyasal tepkimelerin oluşması ile kimyasal girişimler ortaya çıkar. Tayin elementinin moleküler halde zor buharlaşan, zor eriyen bileşik oluşturması veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Birçok kimyasal girişim kimyasal çevreyi değiştirerek veya atomlaşma sıcaklığını artırarak giderilebilir. Böylelikle güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir. Fakat atomlaşma sıcaklığının artırılması iyonlaşma girişimini artırabileceğinden en uygun atomlaşma sıcaklığı belirlenmelidir.

Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları ise şöyledir:

1. Tayin elementinin iyon değiştirme, özütleme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,
2. Örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi

3. Girişim yapan iyonlarla daha kararlı bileşik oluşturan maddeler ilave edilerek tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,

4. Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturucuların eklenmesi,

5. Standart ekleme yönteminin uygulanması

Alevsiz atomlaştırıcılarda indirgen ve inert bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez (Çabuk, 2012).

1.6.2.3. İyonlaşma girişimi

Tayin edilecek elementler, iyonlaşma gerilimine ve atomlaştırıcının sıcaklığına bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma, temel haldeki serbest atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığı için iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden daha küçük olur.

Yakıcı gaz olarak oksijen veya N_2O 'in kullanıldığı yüksek sıcaklık alevlerinde önemli oranlarda iyonlaşma meydana gelirken, hava-asetilen gibi daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma daha azdır. Bu nedenle, iyonlaşmanın etkisi düşük sıcaklıklı alevler kullanılarak azaltılır. Ancak bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde de kimyasal girişimler artabilir.

İyonlaşma etkisi, ortama analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen başka elementler (Cs, K gibi) katılarak giderilebilir. Böylece, kolay iyonlaşan element nedeniyle ortamın elektron yoğunluğu artacağı için tayin elementinin iyonlaşması engellenir (Çabuk, 2012).

1.6.2.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki elementlerin emisyon veya absorpsiyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. Oyuk katot

lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması neticesinde bozucu etkinin meydana gelmesi çok az görülen bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar. Genel olarak spektral girişim varsa, tayin elementinin bir başka hattı seçilir. Örneğin 308,211 nm'de hattı olan vanadyum, 308,215 nm'de hattı olan alüminyumun tayinini bozar. Bu durumda alüminyum 309,270 nm'de tayin edilerek bozucu etki önlenir (Kendüzler, 2003).

1.6.2.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan radikal ve moleküllerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerlerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak düzeltilebilir (Kendüzler, 2003).

1.6.3. AAS yöntemi ile kantitatif tayin

Atomik absorpsiyon spektroskopik yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayininin yapılması mümkündür (Ataman, 2008). Serbest halde bulunan tüm element atomları, üzerlerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonunun en şiddetli olduğu dalga boyu olur ve bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylelikle seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı ancak absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir (Ulaş, 2013).

Atomik absorpsiyon spektroskopik yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorpsiyonlarıyla örnek çözeltisinin absorpsiyonu karşılaştırılarak yapılmaktadır. Sıvı veya katı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişim etkilerinin olmadığı ve yeterli

absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Standart ve örneklerin absorbansları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. Atomik absorpsiyon spektroskopide örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem kullanılır (Ulaş, 2013).

1.6.3.1. Kalibrasyon yöntemi

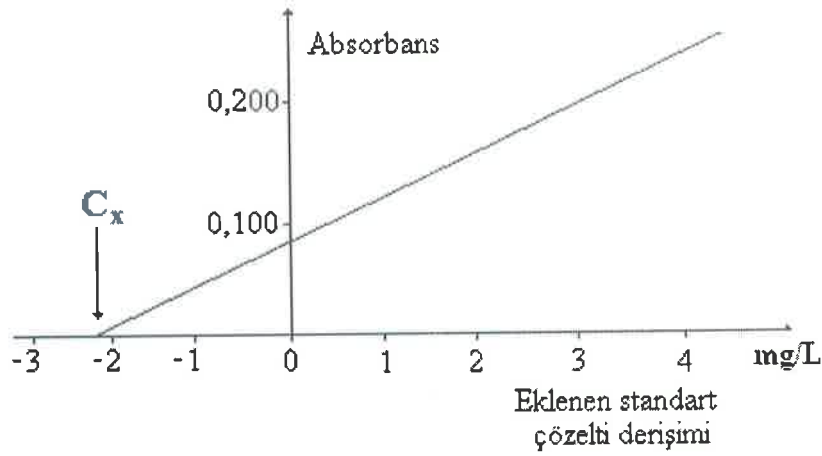
Absorbans ve derişim Lambert-Beer Kanununa göre teorik olarak doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntem kullanılırken, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Örnek ve kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Absorbansa karşılık kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbansları kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştii aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerinin absorbansları bu aralığın dışında ise, derişirme veya seyreltme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesi bu yöntemin önemli üstünlüğüdür (Ulaş, 2013).

1.6.3.2. Standart ekleme yöntemi

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir analiz ortamına sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise, benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorun olmaktadır. Böyle çözeltilerin analizinde ortamdan kaynaklanabilecek olan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça zordur. Böyle durumlarda doğru sonuçlara ulaşmak için standart ekleme yöntemi kullanılmaktadır.

Standart ekleme yöntemi kullanılırken tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise, artan miktarlarda bir kalibrasyon çözeltisinden katılıp her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorbansları okunur ve katılan elementin absorbansa karşı derişim grafiği çizilir. Elde

edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbens eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelmektedir (Şekil 1.10). Analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması durumunda, hazırlanacak çözelti sayısının fazla olması (bir örnek için en az üç çözelti hazırlanması) ve hazırlanmaları için fazla zaman gerektirmesi sonucunda analiz süresinin uzaması sebebiyle, bu yöntemin uygulanması zorlaşmaktadır (Ulaş, 2013).



Şekil 1.10. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneğinin gösterilişi (Kendüzler, 2003)

1.6.4. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve bu terimlerin tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.6.4.1. Duyarlık

Okunan absorbens değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanmaktadır.

Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak da tanımlanmaktadır. Duyarlık, alev sistemi, ışık kaynağı ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır (Çabuk, 2012).

1.6.4.2. Doğruluk

Doğruluk, “gerçek” veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile ifade edilir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, bağımsız analitik yöntemler veya standart referans maddeler kullanılarak kontrol edilir (Ulaş, 2013).

1.6.4.3. Kesinlik

Sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü kesinliktir. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler.

Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (s/σ). Standart sapma, ölçüm sayısı 20'den büyükse, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Ulaş, 2013).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (1.3)$$

Burada;

\bar{x} : Tüm ölçümlerin ortalaması,

x_i : Her bir ölçümün sonucu,

N : Ölçüm sayısıdır.

1.6.4.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.

Gözlenebilme sınırı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma \quad (1.4)$$

Burada;

m: Yöntemin duyarlığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),

σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapması

k : Bir katsayıdır.

k, genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur (Ulaş, 2013).

1.6.4.5. Tayin sınırı

Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansı ile ilgili son yıllarda önem kazanmış bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde (Eş. 1.4) $k=10$ alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analitin derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır (Ulaş, 2013).

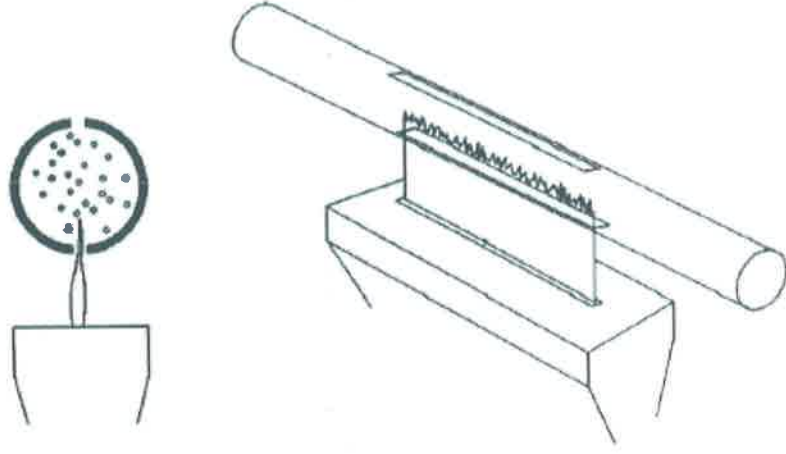
1.6.5. Yarıklı kuvars boru (YKB)

Alevli AAS basit, düşük maliyetli ve güçlü bir sistemdir. Fakat bu teknik çoğu ağır metalin eser miktardaki tayini için duyarlı değildir (De Souza ve diğ., 2007). Alevli AAS'de duyarlılığı artırmak için, örnek çözeltinin etkili nebulizasyon ile sisteme girişi sağlanmalıdır. Kısaca tuzak sisteminin temel işlevi, alevde sürekli bir ön zenginleştirme oluşturmaktır (Ertaş ve diğ., 2008).

Alevli AAS'de kullanılan çeşitli atom tuzak teknikleri vardır. Bunlardan en yaygın olanları, uzun yollu boru metodu, Delve'nin mikro örnekleyici kap metodu, yarıklı kuvars boru metodu, su ile soğutulmuş silika atom tuzağı metodu ve bütünleştirilmiş atom tuzağı metodudur (Matusiewicz, 1997).

Yarıklı kuvars boru metodu, oldukça yaygın kullanılan popüler bir metottur. Kuvarsın yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olması yarıklı kuvars boru tekniğinin yaygın kullanılan bir teknik olmasını sağlamıştır. Bu teknik ilk olarak Watling tarafından atomik absorpsiyon analizlerinde analitik duyarlılığı arttırmak amacıyla tanımlandı. Mn, Cd, Pb, Co, Zn, Ag, Bi, Hg, As, Se, Sb ve Te gibi elementler bu metod ile 2-5 arası duyarlık artışı gösterdiler. Yarıklı kuvars boru metodunda, yarıklı kuvars boru metal bir desteğe bağlanır ve oyuk katot lambasından çıkan ışın demeti kuvars borunun içinden geçecek şekilde hava-asetilen alevinin üzerine yerleştirilir (Watling, 1978).

Boru iki yarığa sahiptir. İlki büyük olan yarıktır. Bu yarık alevin tüp içerisine girmesini sağlar. İkinci yarık küçük olan yarıktır. Bu yarıktaki alevin tüpü terk etmesini sağlar. Bu yarıklar arasındaki açı 120° ya da 180° olabilir. Şekil 1.11'de yarıklı kuvars borunun şekli gösterilmiştir (Ataman, 2008).



Şekil 1.11. 180° açılı yarıklı kuvars borunun sistematik resmi

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Cihaz ve Malzemeler

2.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, UNICAM marka 939 model alevli atomik absorpsiyon spektrometre kullanıldı. Aletsel parametreler cihazın katalogunda verilen değerlere ayarlandı. Işın kaynağı olarak PYE UNICAM marka oyuk katot lamba ve zemin absorpsiyonunu düzenlemek için döteryum lamba kullanıldı. Atomlaştırıcı ortam olarak hava-asetilen alevi kullanıldı. Çalışılan Mn elementi için deneysel parametreler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mangan elementi için deneysel parametreler

Parametreler	Çalışma koşulları
Dalga boyu	279,5 nm
Lamba akımı	12 mA
Yarık genişliği	0,5 nm
Işık kaynağı	Oyuk Katot Lamba
Yakıt türü	Hava-asetilen
Asetilen akış hızı	0,9 L/min

2.1.2. pH metre

Bu çalışmada pH ölçümlerinde Thermo marka ORION STAR model dijital pH metre kullanıldı.

2.1.3. Adsorpsiyon kolonu

Çalışılan elementin zenginleştirilmesi Amberlite CG-120 dolgu kolonda adsorpsiyon tekniği ile yapıldı. Bu amaçla, çözelti haznesi 250 mL ve iç çapı 8 mm olan 15 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanıldı. Deneylerde kullanılan kolonun şematik gösterimi Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Mangan metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan cam kolon

2.1.3.1. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanması

Amberlite CG-120, sırası ile etanol, 1 M HCl çözeltisi ve ultra saf su kullanılarak yıkandı. Sıcaklığı 60 °C'e ayarlanmış etüvde kuruluğa kadar bekletildi. Daha önce temizlenip kurutulmuş bir cam kolon alınıp en alt kısmına bir parça cam pamuk yerleştirildi. Kurutulmuş adsorbandan 0,5 g alındı ve cam pamuğun üzerine yerleştirildi. Adsorbanın dağılmaması için ve kanal oluşumunu engellemek için adsorbanın üzerine bir parça cam pamuk daha yerleştirildi.

2.1.4. Kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı

Bu çalışmada Cem marka, Mars-6 240-150 model mikro dalga çözüme cihazı kullanıldı. Ceviz ve standart referans madde örnekleri bu cihaz kullanılarak hazırlandı.

2.1.5. Etüv

Ceviz örneklerinin ve deneylerde kullanılan cam malzemelerin kurutulmasında Memmert marka UN-110 model etüv kullanıldı. Ceviz örnekleri temizlenip ayıklandıktan sonra petri kaplarına konarak 60 °C'da dört saat kurutuldu.

2.1.6. Ultra saf su cihazı

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

2.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıktaki metal tuzlarından veya derişik çözeltilerden (nitrik asit, hidroklorik asit ve etanol gibi) damıtık deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan standart ve stok 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. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,3076 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2.2.3. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,1614 g $Pb(NO_3)_2$ (Merck) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,3932 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2.2.5. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,2084 g $ZnCl_2$ (Merck) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.6. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,3408 g $Co(NO_3)_2$ (Merck) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.7. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,2542 g $NaCl$ (Sigma-Aldrich) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf suda çözüldü ve ölçülü balona aktarıldı. Son hacim 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.8. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,2590 g KNO_3 (Merck) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf su ile çözüldü ve su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.9. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,3668 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf su ile çözüldü ve su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.10. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 1,0550 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf su ile çözüldü ve su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.11. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,8949 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf su ile çözüldü ve su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.12. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bir beherde 0,4840 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartıldı. Tartım bir miktar ultra saf su ile çözüldü ve su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 2 M

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

2.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1 M

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

2.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 4 M

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

2.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 M

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

2.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 M

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

2.2.18. Nitrik asit çözeltisi, 1 M

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

2.2.19. Nitrik asit çözeltisi, 2 M

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

2.2.20. Nitrik asit çözeltisi, 3 M

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

2.2.21. Nitrik asit çözeltisi, 4 M

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

2.2.22. Perklorik asit çözeltisi, 2 M

Yoğunluğu 1,53 g/mL olan % 61' lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 21,54 mL alınarak ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2.2.23. Saf etanol

Saf etanol olarak Riedel-de Haën markalı madde kullanılmıştır.

2.2.24. Mangan standart çözelti, 50 mg/L'lik

Mangan için hazırlanan stok çözeltiden (Bkz. madde 2.2.2) 5 mL alınarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.25. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, absorbans ile derişim arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı bölgede en az üç farklı derişimde, deneyin yapıldığı gün mangan standart çözeltisinden (Bkz. Madde 2.2.24) bu element için belirlenen geri alma çözeltisi ile seyreltilerek hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan sentetik çözelti belirlenen en uygun şartlarda Amberlite CG-120 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min hızla geçirildi ve kolonda tutunan mangan iyonları, yine belirlenen bir geri alma çözeltisi ile geri alındı. Süzüntü 5 mL'lik ölçülü balona toplanarak, süzüntü içerisindeki metal alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edildi.

Eğer, çalışılan iyon adsorbanda %100 tutunursa ve belirlenen geri alma çözeltisi ile %100 geri kazanılırsa, geri alma çözeltisi içinde tayin sonucu teorik olarak bulunması gereken mangan elementi derişimi 1 mg/L'dir. Bu teorik değerden ve metal için deneysel olarak bulunan değerden geri kazanma verimi aşağıdaki gibi hesaplandı.

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

Aksi belirtilmedikçe Şekil ve çizelgelerde verilen % geri kazanma verimi sonuçları ayrı ayrı yapılan üç deney sonucunun ortalamasıdır.

Katı fazda mangan için en uygun zenginleştirme Şartları bulunduktan sonra ikinci bir zenginleştirme işlemi daha yapıldı. Bu amaçla, analiz basamağında AAS cihazının duyarlılığını artırmak için alev başlığında yarıklı kuvars boru kullanıldı.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği çiziminde kullanılan kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken ultra saf su yerine, zenginleştirilen metali kolondan geri alan geri alma çözeltisi kullanıldı. Böylelikle, kalibrasyon çözeltileri ve geri alma çözeltilerindeki metalin ortamı birbirine benzetildi. Element için hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada mangan elementi için iki basamaklı zenginleştirme yöntemi kullanıldı. Birinci basamak kolonda katı faz özütleme ikinci basamakta ise alevli AAS'de yarıklı kuvars boru yöntemidir. İlk olarak kolonda katı faz özütleme tekniği için en uygun şartlar araştırıldı. Birinci basamakta mangan elementinin Amberlite CG-120 kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için yöntem geliştirmek olduğundan, belirtilen element için en uygun zenginleştirilme şartları araştırıldı.

Yapılan ön çalışmalar sonucunda Mn^{2+} iyonu tek başına Amberlite CG-120'de yeteri kadar tutunduğu bulundu.

Geri kazanma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, elementin adsorban yüzeyinde hangi pH'de tutunacağı, ikincisi ise adsorban yüzeyinde tutunan elementin geri kazanılmasında kullanılan çözeltinin cinsi ve derişimidir. En uygun pH'yi belirlemek amacıyla hidronyum iyonunun geri kazanma verimine etkisi incelendi ve en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığı tespit edildi. Çalışma pH'si olarak bulunan aralığın en küçük pH değeri seçilmiştir. Bunun sebebi, yüksek pH değerlerinde çökmenin olabilmesi ve genellikle gerçek örnek çözeltilerinin asidik ortamlarda hazırlanmasıdır (Kendüzler, 2003).

İkinci olarak da en uygun geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi araştırıldı. Bu amaçla, literatürlerde verilen pek çok geri alma çözücüsü denendi. Daha önce belirlenen en uygun pH'de en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulundu.

Geri kazanma verimine çözelti hacmi, adsorban miktarı ve kolondan geçen çözeltinin akış hızı da etki yapar. Yeterli tutunmanın olabilmesi için kolonda kullanılacak adsorban miktarının yeterli olması gerekir. Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi araştırılarak ne kadar düşük derişimler de zenginleştirilme yapılabileceği bulundu. Kolon tekniğinde çözeltinin akış hızı ve geri alma çözeltisinin akış hızı tayin süresini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir. Bu nedenle mangan elementi için yeterli tutunmanın olduğu çözelti akış hızı ve mangan elementinin geri alınması için en yüksek akış hızları bulundu.

Yapılan çalışmalar başlangıçta sadece tayin elementini içeren sulu sentetik örnekler ile yapıldı. Gerçek örnekler ile çalışıldığında ise çözelti ortamında birçok iyon

bulunmaktadır. Bu iyonların çalışılan elementin geri kazanma verimine etkileri söz konusu olabilir. Bu nedenle, mangan için geliştirilen zenginleştirme yönteminin kullanımında, bazı iyonların bozucu etki yapıp yapmadığı da araştırıldı.

İkinci basamak zenginleştirme yönteminde FAAS'nin duyarlılığını artırmak için yarıklı kuvars boru kullanıldı. Bu yöntemde ilk olarak FAAS'de mangan elementi için en uygun şartlar belirlenip kalibrasyon grafiği elde edildi. Kalibrasyon grafiğinden yola çıkarak mangan için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri hesaplandı. Daha sonra yöntemin duyarlılığını artırmak için alev üzerine yarıklı kuvars boru konuldu. Mangan tayini, yarıklı kuvars boru alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (YKB-FAAS) ile gerçekleştirildi. Böylece, analit atomlarının ışın yolunda daha fazla kalmaları amaçlandı. Mangan tayininde yarıklı kuvars boru kullanımı için en uygun şartlar belirlendi. Belirlenen en uygun şartlarda mangan için kalibrasyon grafikleri elde edildi. Kalibrasyon grafiklerinden yola çıkarak YKB-FAAS'de mangan için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri tekrar hesaplandı.

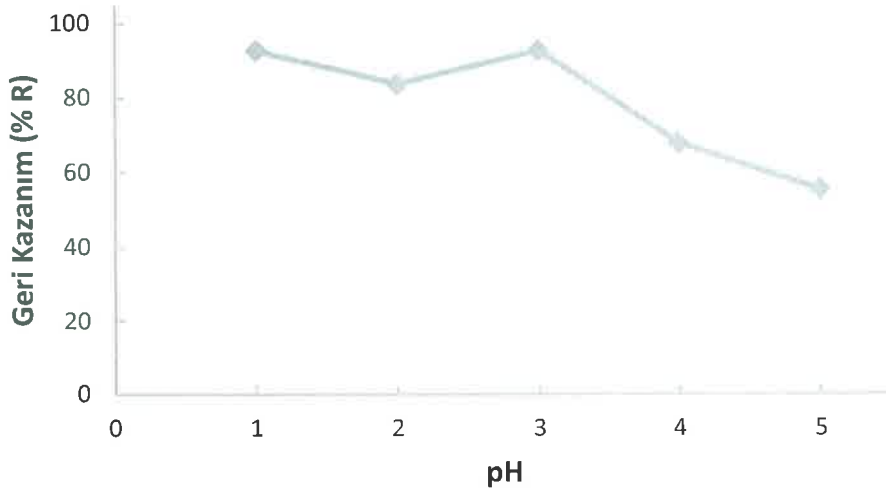
Geliştirilen yöntem, standart referans ıspanak yaprağı (NIST-1570a) ve Burdur yöresi ceviz örneklerine uygulandı.

3.1.Kolon Tekniği ile Manganın Zenginleştirilmesi

Manganın Amberlite CG-120 kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için bir yöntem geliştirildi. Bunun için en uygun zenginleştirilme şartları araştırıldı. Yapılan ön çalışmalar sonucunda Mn^{2+} iyonunun tek başına Amberlite CG-120'de yeteri kadar tutunduğu bulundu.

3.1.1. pH'm manganın geri kazanma verimine etkisi

İçerisinde $5\mu g Mn^{2+}$ iyonları bulunan 25 mL'lik model çözeltiler, hidroklorik asit ve/veya amonyak çözeltileri ile istenilen pH'lere ayarlandıktan sonra 0.5 g Amberlite CG-120 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Tutunan Mn^{2+} kolondan 10 mL 2 M HNO_3 ile geri alındıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edildi. Bulunan geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

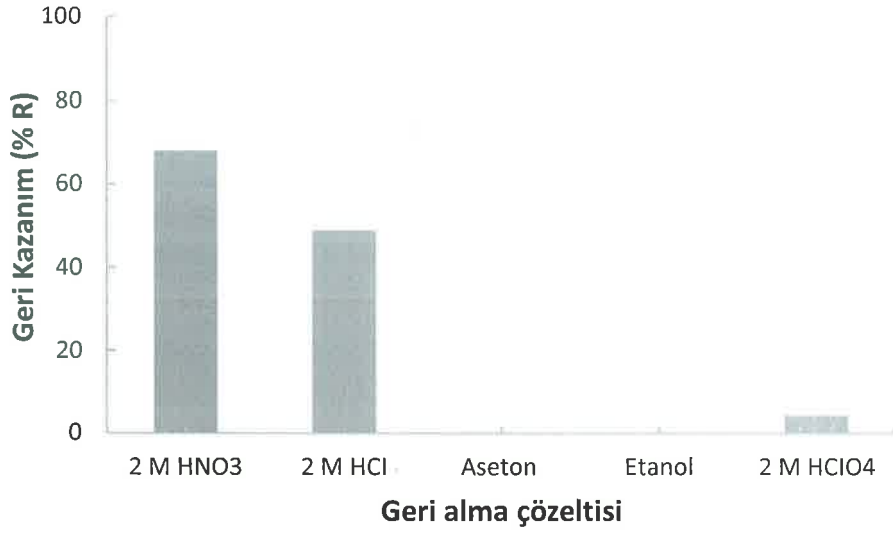


Şekil 3.1. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine pH'nin etkisi

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi mangan pH 1-3 aralığında en yüksek verim ile geri kazanılabilmektedir. Gerçek örnek çözeltilerinin genelde asidik olması ve bazı bölgelerde çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı, çalışma pH'si olarak geri kazanmanın en yüksek olduğu en düşük pH seçildi. Buna göre, mangan için çalışma pH'si 1 olarak seçilmiş ve sonraki deneylerde bu pH değeri kullanılmıştır.

3.1.2. Geri alma çözeltilisinin manganın geri kazanma verimine etkisi

İçerisinde 5 µg Mn²⁺ iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile daha önce belirlenen pH 1'e ayarlandı. Daha sonra hazırlanan çözelti 0,5 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Tutunan mangan, farklı geri alma çözeltileri ile geri alınarak bunların manganın geri kazanma verimine etkileri araştırıldı. Geri alma çözeltilisi olarak HNO₃, HCl, Etanol, HClO₄, aseton kullanıldı. Geri alma çözeltilerinin manganın geri kazanma verimine etkisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

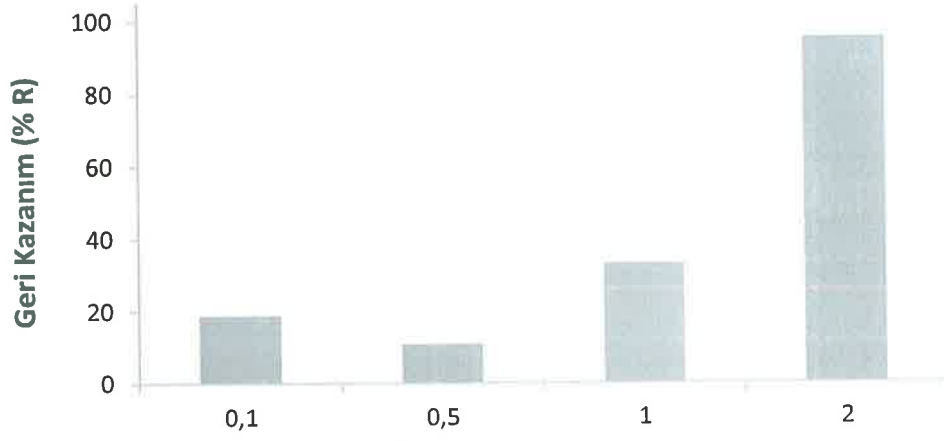


Şekil 3.2. Manganın geri kazanma verimine geri alma çözeltilisinin etkisi

Şekil 3.2 incelendiğinde kolonda tutunan mangan, HCl ve HNO₃ çözeltileri ile yüksek miktarlarda geri kazanılabilirken, 2 M HClO₄, aseton ve etanol çözeltileri ile düşük verimlerle kazanılabilmektedir. En yüksek geri kazanma verimi 2 M HNO₃ kullanıldığında elde edildiğinden bundan sonraki çalışmalarda, amberlite CG-120 de tutunan manganın geri alınmasında HNO₃ geri alma çözeltilisi olarak seçilmiş ve kullanılmıştır.

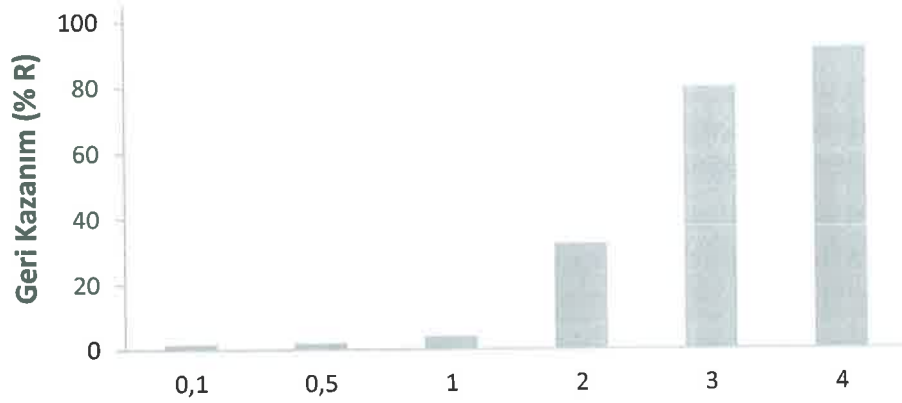
3.1.3. Geri alma çözeltilisinin derişimi ve hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi

İçerisinde 5 µg Mn²⁺ iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile daha önce belirlenen pH 1'e ayarlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltili 0,5 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Tutunan mangan 5-10 mL' lik farklı derişimlerdeki HNO₃ çözeltileri ile geri alınarak nitrik asit derişimi ve hacminin manganın geri kazanma verimine etkileri araştırıldı. Araştırma sonuçları Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilmiştir.



Geri alma çözeltisi derişimi (10 mL HNO₃, mol/L)

Şekil 3.3. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (10 mL)



Geri alma çözeltisinin derişim (5 mL)

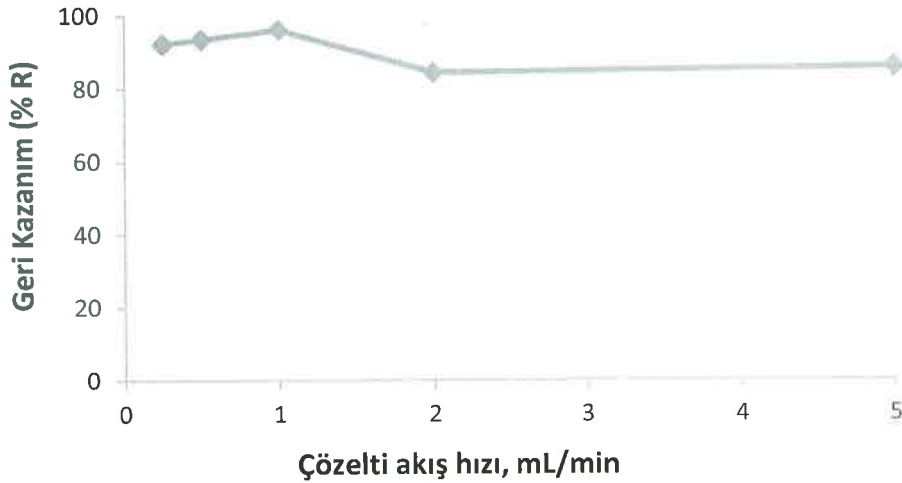
Şekil 3.4. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (5 mL)

Çalışmanın bu kısmında geri alma çözeltisi olarak belirlenen HNO₃ için en uygun derişim ve hacim belirlenmiştir. Şekil 3.3'te görüldü gibi, 1 M'a kadar olan 10 mL HNO₃ çözeltileri kolonda tutunan mangan iyonlarını yeterince geri almamıştır. Ancak 10 mL 2 M HNO₃ çözeltisi ile kolonda tutunan mangan iyonları yüksek bir geri

kazanma verimi ile geri alınmıştır. İkinci bir çalışmada ise daha küçük hacimli (5 mL) farklı derişimlerdeki nitrik asit çözeltileri denenmiştir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi en yüksek geri kazanma verimi 4 M nitrik asit derişiminde elde edilmiştir. Geri alma çözeltilisinin hacminin küçük olması yüksek zenginleşme katsayısına ulaşmamızı sağlayacaktır. Bu nedenle en uygun geri alma çözeltisi olarak seçilen HNO₃'ün hacminin 5 mL derişimin ise 4 M olmasına karar verilmiştir.

3.1.4. Örnek çözeltisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi

Belirlenen en uygun şartlarda manganın geri kazanma verimine, örnek çözeltisi akış hızının etkisi de araştırıldı. Bu amaçla, içerisinde 5 µg Mn²⁺ iyonları bulunan 25 mL'lik model çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra 0,5 g Amberlite CG 120 içeren kolondan 0,25-5 mL/min'lik hızlarla geçirildi ve 5 mL 4 M HNO₃'le geri alındı. Şekil 3.5'de çözelti akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi gösterilmiştir.



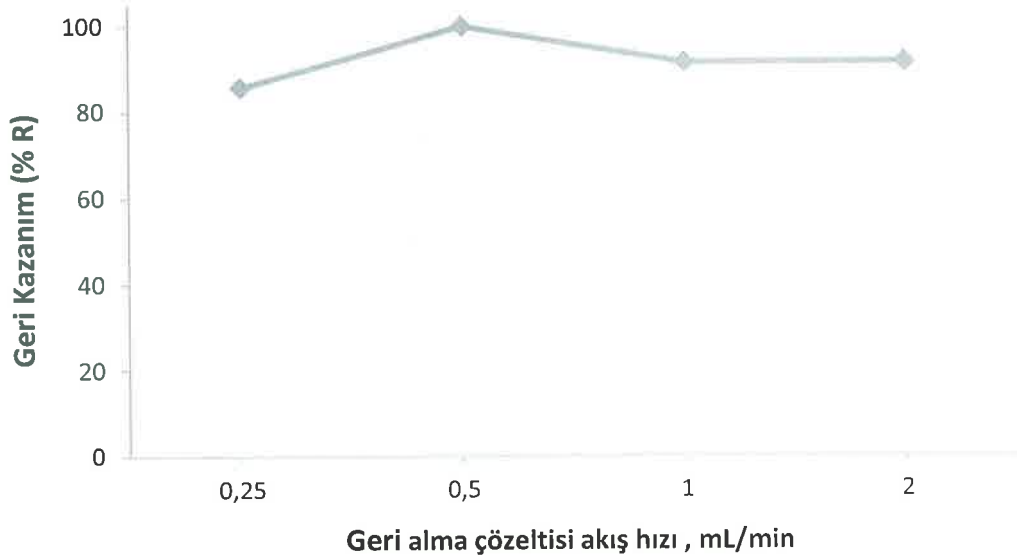
Şekil 3.5. Manganın geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi

Mangan çözeltisi kolondan 0,25-1 mL/min hızla geçirildiğinde yüksek miktarlarda geri kazanılabilmektedir (R > %95). Daha yüksek hızlarda, mangan kolonda yeteri kadar tutunamamaktadır. Zenginleştirme işleminin daha az zaman alması için

çözelti akış hızı 1 mL/min olarak seçildi ve bu değer daha sonraki basamaklarda kullanıldı.

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

Belirlenen en uygun şartlarda manganın geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi de araştırıldı. Bu amaçla, içerisinde 5 µg Mn²⁺ iyonları bulunan 25 mL'lik model çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra 500 mg Amberlite CG 120 içeren kolondan 1 mL/min'lik hızla geçirildi. Daha sonra kolonda alıkonulan mangan iyonları 5 mL 4 M HNO₃ ile 0,25-2 mL/min'lik hızlarda geri alındı. Şekil 3.6'da geri alma çözeltisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi gösterilmiştir.



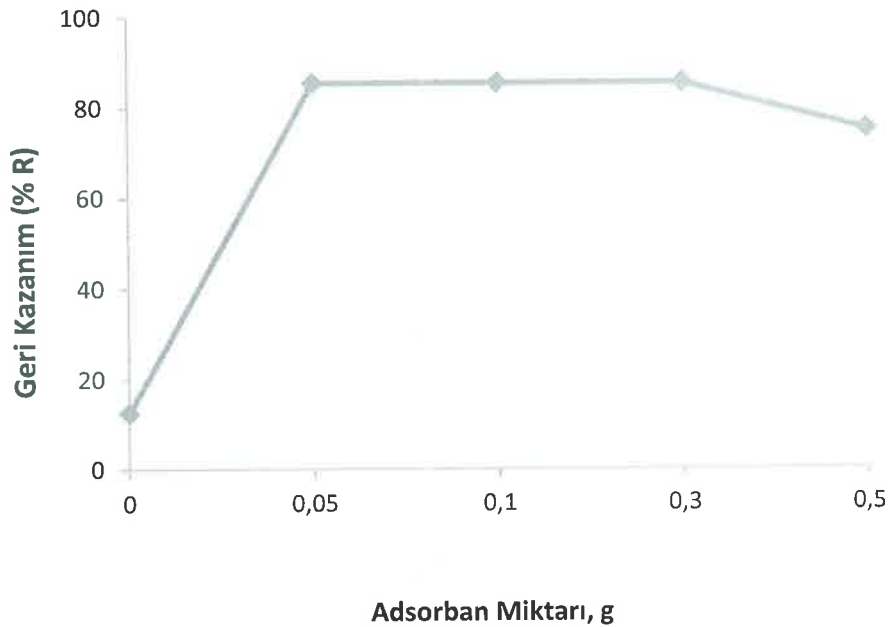
Şekil 3.6. Geri alma çözeltisi akış hızının manganın geri kazanma verimine etkisi

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi en yüksek geri kazanma verimi 0,5 mL/min'de elde edilmiştir. Daha yüksek ve daha düşük akış hızlarında mangan kolondan yeterince geri

kazanılmamıştır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda geri alma çözeltisi akış hızı 0,5 mL/min olarak seçildi ve bu değer daha sonraki çalışmalarda kullanıldı.

3.1.6. Adsorban miktarının manganın geri kazanma verimine etkisi

İçerisinde 5 µg Mn²⁺ iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandıktan sonra 0-500 mg aralığında adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirildi. Tutunan mangan 5 mL 4 M HNO₃ çözeltisi ile 0,5 mL/min hızla geri alınarak alevli AAS ile tayin edildi. Manganın geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir.

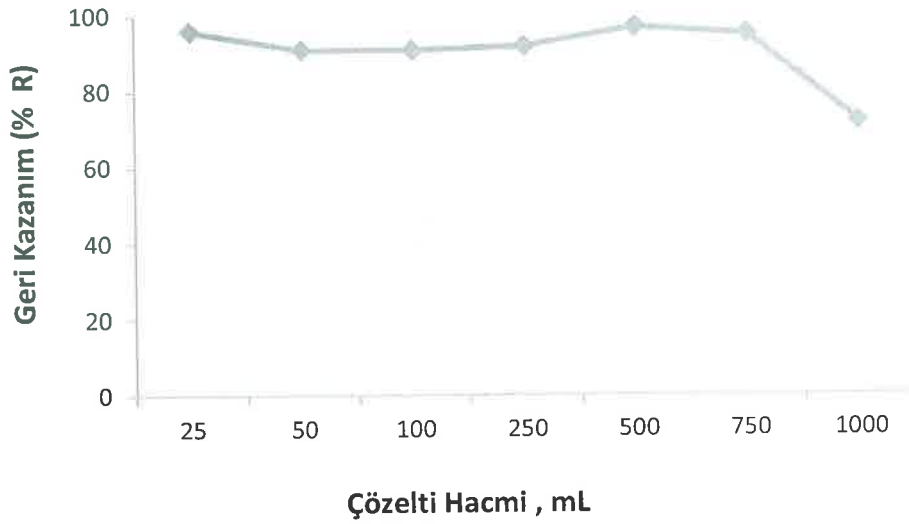


Şekil 3.7. Adsorban miktarının geri kazanma verimine etkisi

Şekil 3.7 incelendiğinde 0,05-0,3 g adsorban miktarının manganın nicel olarak geri kazanılması için yeterli olduğu gözlenmiştir. Gerçek örnekler ile çalışıldığında adsorban üzerinde yabancı maddeler de tutunabilmektedir. Bu da adsorbanın çalışılan iyonla karşı adsorpsiyon kapasitesini düşürebilmektedir. Bu nedenle manganın zenginleştirme işlemlerinde 0,3 g adsorban miktarı tercih edilmiştir.

3.1.7. Örnek çözeltisi hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmek için örnek çözeltisi hacminin büyük (tayin elementi derişiminin küçük), geri alma çözeltisi hacminin küçük olması istenir. Bu nedenle, 5 µg Mn²⁺ iyonları içeren 25-1000 mL'lik çözeltiler hazırlandı ve belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirildi. Kolonda tutunan mangan 5 mL 4 M HNO₃ ile geri alındıktan sonra FAAS ile tayin edildi. Örnek çözelti hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Örnek çözeltisi hacminin manganın geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi mangan 750 mL çözelti hacmine kadar nicel olarak geri kazanılabilmektedir. Ancak 750 mL çözelti hacminden sonra geri kazanma verimi belirgin bir şekilde düşmüştür. Belirlenen en uygun şartlarda mangan için çözelti hacmi 750 mL olarak belirlendi. Çözelti hacmi 750 mL olarak kullanıldığında kolonda tutunan mangan, 5 mL'lik geri alma çözeltisi ile geri alınabildiğine göre geliştirilen bu yöntem (birinci basamakta yapılan zenginleştirme) ile mangan 150 kat zenginleştirilebilmektedir.

3.1.8. Diğer iyonların manganın geri kazanma verimine etkisi

Gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda mangan iyonundan başka iyonlar da bulunur. Bunlar, mangan için önerilen zenginleştirme yönteminde manganın geri kazanma verimini değiştirebilir. Bu sebeple, mangan için önerilen zenginleştirme yönteminin bu iyonların yüksek derişimlerde bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanamayacağı araştırıldı.

5 µg Mn²⁺ iyonu içeren çözeltilere, girişim yapabilecek iyonlar katılarak çözeltiler 25 mL'ye tamamlandı. Çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirildi. Adsorbanda tutunan mangan 5 mL 4 M HNO₃ çözeltisi ile geri alındıktan sonra, geri alma çözeltisindeki mangan FAAS ile tayin edildi. Manganın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı iyonların manganın geri kazanma verimine etkisi

İyon	Derişim mg L ⁻¹	Geri Kazanma Verimi (%R)
Na ⁺	1	91
	5	89
	50	100
K ⁺	1	90
	5	89
	50	90
Mg ²⁺	1	85
	5	87
	50	89
Ca ²⁺	1	89
	5	90
	50	95
	100	87
	250	71
	500	53
Fe ³⁺	1	98
	5	94
	50	89
Zn ²⁺	1	97
	5	97
	50	94
Co ²⁺	1	94
	5	89
	50	80
Al ³⁺	1	98
	5	93
	50	92

Geliştirilen yöntemin gerçek su ve gıda örneklerine uygulanması planlandı. Özellikle gerçek su örneklerinde Ca^{2+} yüksek derişimlerde bulunur. Bu nedenle bu iyonun yüksek derişimlerinde mangan sinyaline etkisi de araştırıldı. Çizelge 3.1 incelendiğinde kalsiyumun yüksek derişimlerde manganın geri kazanma verimini etkilediği görülmektedir.

3.2. Manganın YKB-FAAS ile Zenginleştirilmesi

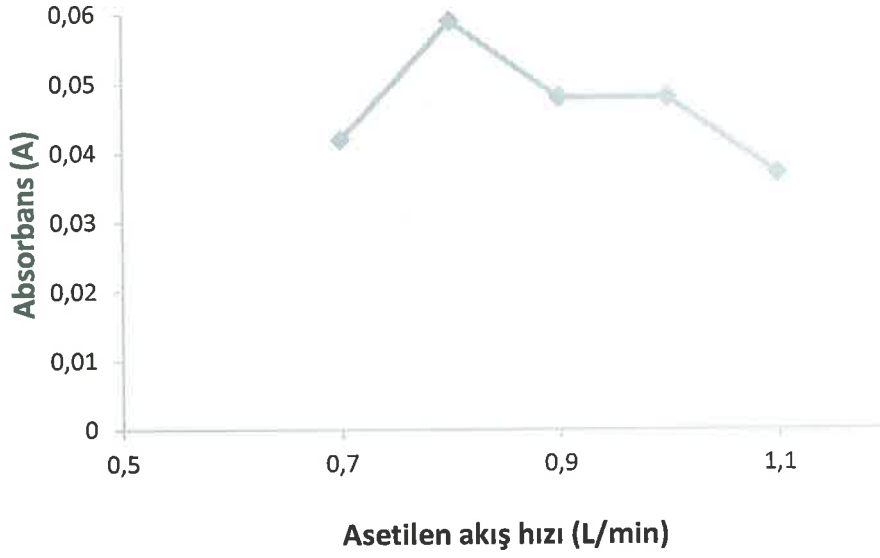
Daha büyük mangan sinyalleri elde edebilmek için FAAS'nin tayin basamağında ikinci bir zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla AAS'nin alev başlığında yarıklı kuvars boru (YKB) kullanılmıştır. Araştırmanın bu kısmı YKB olmadığı durumda ve olduğu durumda olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. FAAS'de mangan tayini

Araştırmanın bu aşamasında FAAS'de yarıklı kuvars boru olmadan mangan için en uygun çalışma şartları araştırıldı.

3.2.1.1. Asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi

İçerisinde 1 mg/L Mn^{2+} iyonları bulunan model çözeltiler, FAAS de asetilen akış hızı 0,8-1,2 mL/min arasında değiştirilerek analiz edilmiştir. Cihazla ilgili diğer tüm değerler cihaz üretici firmasının verdiği katalog değerleridir. Farklı asetilen akış hızlarında elde edilen absorbands değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.9' da gösterilmiştir.

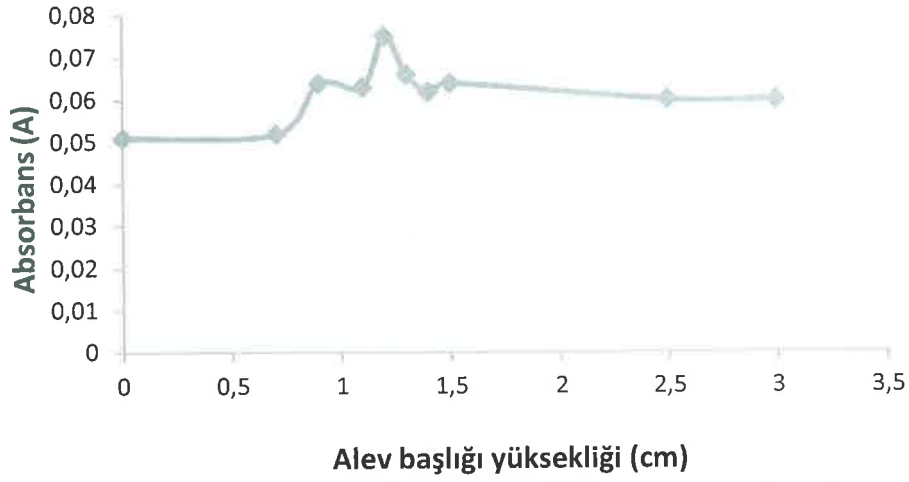


Şekil 3.9. FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi mangan için en yüksek absorbans değeri 0,9 mL/min asetilen akış hızında elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda yanıcı gaz olarak kullanılan asetilenin akış hızı 0,9 mL/min olarak kullanılmıştır.

3.2.1.2. Alev başlığı yüksekliğinin mangan sinyaline etkisi

AAS cihazında doğru ve yüksek absorbans değerleri elde edebilmek için atomların ışın yoluyla kesişmesi gerekir. Bu kesişmeyi alev başlığının yüksekliğini değiştirerek elde ederiz. Bu sebeple alev başlığının yüksekliği için en uygun değerin bulunması gerekir. Şekil 3.10'da mangan sinyallerinin alev başlığı yüksekliğine göre değişimi gösterilmiştir.

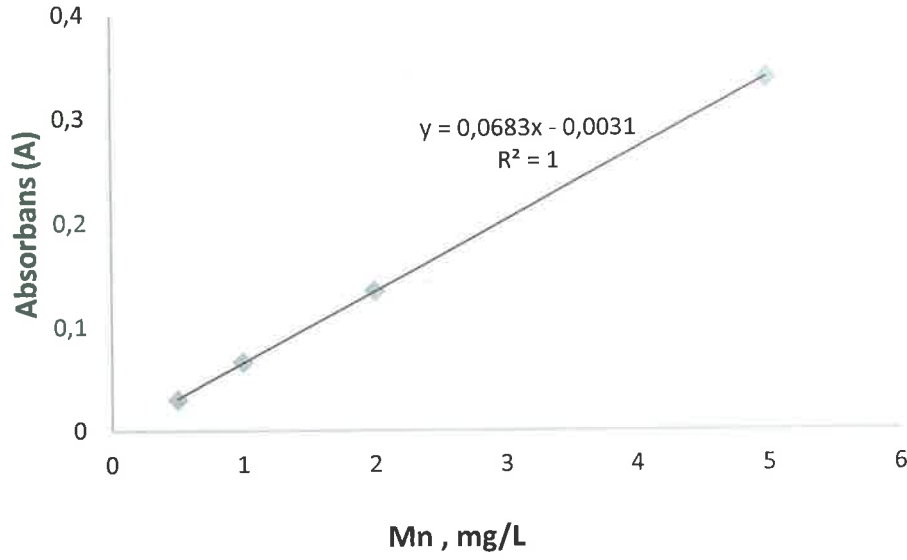


Şekil 3.10. Alev başlığı yüksekliğinin mangan sinyaline etkisi.

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi mangan için en yüksek absorbans değeri 1,2 cm yüksekliğinde elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda alev başlığı yüksekliği 1,2 cm olarak kullanılmıştır.

3.2.1.3. FAAS' de mangan için kalibrasyon grafiği

0,2-20 mg/L derişimleri arasında 4 M HNO₃ ortamında mangan çözeltileri hazırlandı. Yukarıda FAAS için bahsedilen en uygun asetilen akış hızı ve alev başlığı yüksekliği şartlarında mangan için absorbans değerleri okundu. Elde edilen sonuçlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizildi ve bu eğri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. LOD ve LOQ değerleri, çizilen kalibrasyon grafiğindeki en alt sınır değeri olan 0,50 mg/L mangan çözeltisi kullanılarak bulunmuştur. Bu çözelti 13 defa okutulmuş ve elde edilen sonuçların standart sapması kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplandı bu değerler çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Mn için FAAS'de kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.2. Alevli AAS ile Mn tayininin analitiksel performansı.

Doğrusal aralık, mg/L	0,5-5
Gözlenebilme sınırı (LOD), mg/L	0,079
Tayin sınırı (LOQ), mg/L	0,265

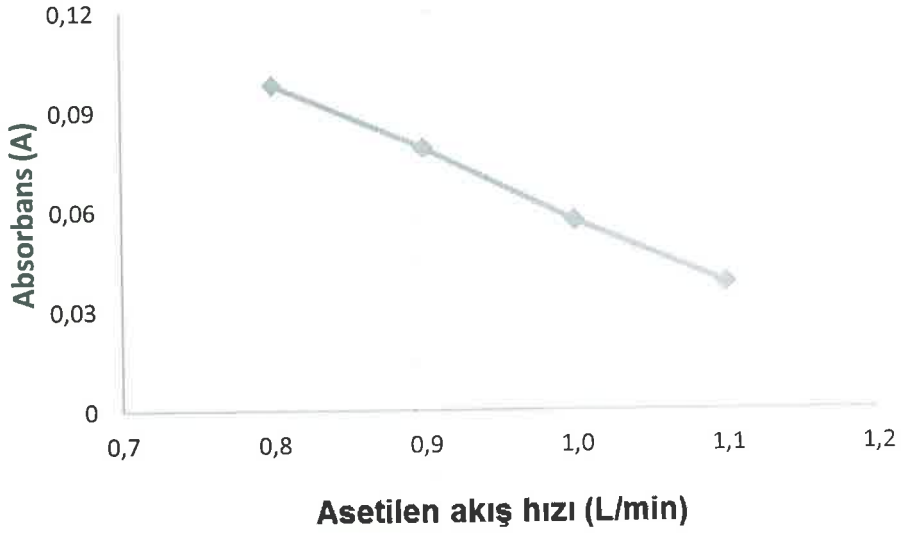
3.2.2. Yarıklı kuvars boru ile FAAS'de mangan tayini

Yapılan bu çalışmada uzunluğu 12 cm, alt yarık uzunluğu 5 cm, üst yarık uzunluğu 4 cm ve iç çapın 1 cm olan bir yarıklı kuvars boru kullanıldı. Bahsedilen yarıklı kuvars boru daha önce Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Yarıklı kuvars boru ile FAAS'de mangan tayini yapmak için asetilen akış hızı ve yarıklı kuvars boru ile alev başlığı arasındaki uzaklık için en uygun şartlar araştırıldı.

3.2.2.1. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi

İçerisinde 1 mg/L Mn^{2+} iyonları bulunan 25 mL'lik model çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti YKB-FAAS cihazında asetilen akış hızı 0,8-1,1 mL/min arasında farklı değerlere ayarlanarak analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışmada yarıklı kuvars borunun

alev başlığı ile arasında mesafe 0,7 cm'dir. Elde edilen absorbands değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

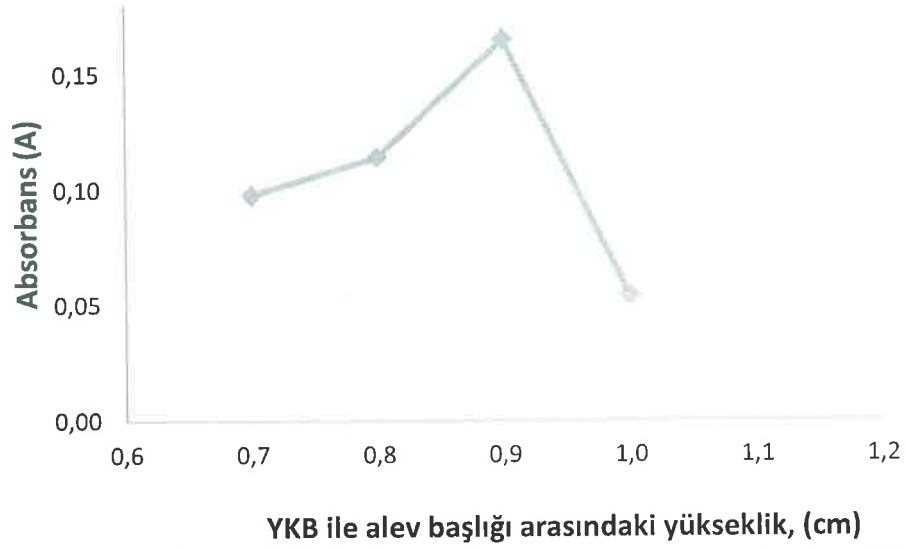


Şekil 3.12. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının mangan sinyaline etkisi.

Şekil 3.12'de görüldüğü üzere en yüksek absorbands değeri 0,8 L/min değerinde elde edilmiştir. Asetilen akış hızı 0,8 L/min değerinin altına getirildiğinde ise alev sönmektedir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda asetilen akış hızı 0,8 L/min olarak seçilmiş ve kullanılmıştır.

3.2.2.2.YKB ile alev başlığı arasındaki uzaklığın mangan sinyaline etkisi

YKB'da atomların ışın yoluyla kesişmesi ve en doğru/yüksek absorbands değerlerini elde edebilmek için YKB ile alev başlığı arasındaki yüksekliğin optimize edilmesi gerekmektedir. Mangan sinyalinin YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki uzaklığa bağlı değişimi Şekil 3.13'de gösterilmiştir.

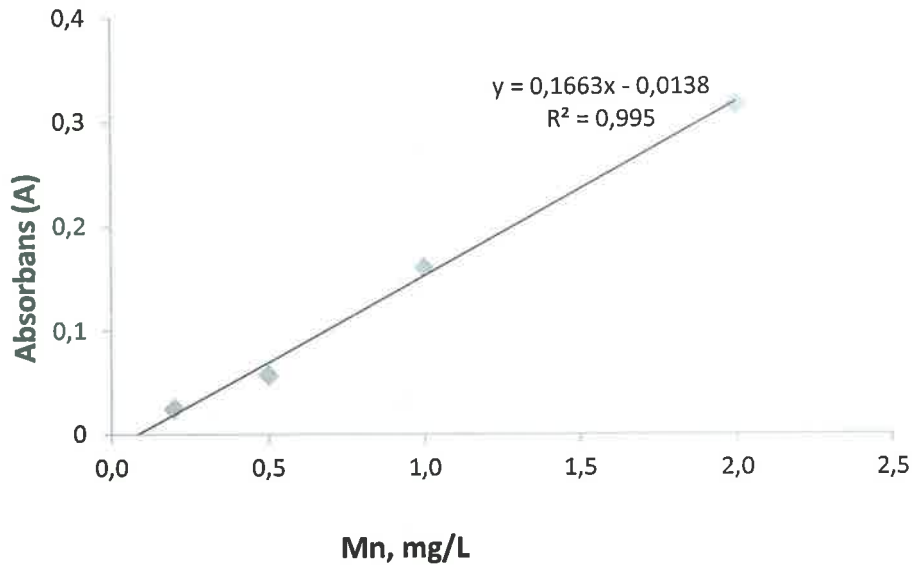


Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin mangan sinyaline etkisi.

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi mangan için en yüksek absorbans değerine 0,9 cm yükseklikte ulaşıldı. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki en uygun yükseklik 0,9 cm olarak seçilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

3.2.2.3. YKB- FAAS’de mangan için kalibrasyon grafiği

0,2-20 mg/L arasında farklı derişimlerde Mn çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler yukarıda bahsedilen en uygun şekilde YKB-FAAS’de analiz edildi. Bulunan sonuçlar kullanılarak Şekil 3.14’te verilen kalibrasyon grafiği çizildi. Doğrusallık 0,2-5 mg/L arasında gözlemlendi. LOD ve LOQ değerleri, çizilen kalibrasyon grafiğindeki en alt sınır değeri olan 0,2 mg/L mangan çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Çözelti 13 defa okutulmuş ve elde edilen sonuçların standart sapması kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplandı bu değerler çizelge 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.14. Mn için YKB-FAAS'de kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.3. FAAS'de yarıklı kuvars boru kullanılarak Mn tayininin analitiksel performansı

Doğrusal aralık, mg/L	0,2-5
Gözlenebilme sınırı (LOD), mg/L	0,033
Tayin sınırı (LOQ), mg/L	0,108

3.3. Mangan Tayini İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları

Mangan tayini için en uygun şartlar model çözelti ortamında araştırılmış ve sonuçlar aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir. Katı faz özütleme tekniği için belirlenen çalışma şartları Çizelge 3.4'te ve FAAS'de yarıklı kuvars boru kullanılarak belirlenen çalışma şartları da Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Mangan zenginleştirilmesinde kolon tekniği için belirlenen en uygun çalışma şartları

pH	Geri alma çözeltisi ve hacmi	Adsorban miktarı	Örnek çözeltisi akış hızı	Geri alma çözeltisi akış hızı	Örnek çözeltisi hacmi
1	4 M HNO ₃ , 5 mL	0,3 g	1 mL/min	0,5 mL/min	750 mL

Çizelge 3.5. Mangan zenginleştirilmesinde YKB-FAAS için belirlenen en uygun çalışma şartları

Asetilen akış hızı	YKB ile alev başlığı arasındaki yükseklik
0,8 L/min	0,9 cm

3.4. İki Basamaklı Zenginleştirme Yönteminin Mangan İçin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

Geliştirilen yöntemde mangan iki basamakta zenginleştirilmiştir. İlk basamak kolonda zenginleştirme ikincisi ise analiz basamağında YKB ile zenginleştirilmiştir.

Mangan içermeyen 100 mL'lik tanık çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra en uygun hızda 0,3 g adsorban içeren kolondan geçirildi. Kolon 100 mL'lik 4 M HNO₃ çözeltisi ile yıkandı. Bu geri alma çözeltisinde YKB-FAAS ile mangan tayini yapıldı. Çizelge 3.6'da bulunan gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. YKB-FAAS'de geliştirilen yöntemin mangan için gözlenebilme ve tayin sınırı

Element	Gözlenebilme sınırı	Tayin sınırı
YKB-FAAS için	0,033 mg/L	0,11 mg/L
Toplam zenginleşme sonrası *	0,22 µg/L	0,72 µg/L

N=24

*Kolon tekniği için zenginleştirme faktörü 150'dir. Çalışmanın bu kısmında kolon tekniği kullanılmış fakat zenginleştirme işlemi yapılmamıştır. Analiz basamağında ise yarıklı kuvars boru kullanılmıştır. İki basamaklı zenginleştirme yönteminin LOD ve LOQ değerleri, YKB-FAAS için bulunan değerlerin 150'ye bölümü ile bulunmuştur.

3.5. Burdur Yöresi Ceviz Örneklerinde Mangan Tayini

Geliştirilen zenginleştirilme yöntemi kullanılarak Burdur yöresi ceviz örneklerinde mangan tayini yapıldı. Bu amaçla Burdur şehir merkezindeki bir yerel pazardan Burdur yöresinde yetiştirilmiş ceviz örneği satın alındı. Daha sonra cevizler laboratuvar ortamında kırıldı ve ceviz içleri bir kaptaki toplandı. Temiz bir porselen havanda dövülerek küçük parçacıklar haline getirildi. Analiz için bu örnekten yaklaşık 0,1 g alındı. Ceviz örnekleri kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı (Cem marka, Mars-6 240-150 model) yardımı ile çözüldü.

Teflon kaplara alınan 0,1 g ceviz örneği üzerine 1 mL derişik HNO₃ katıldı. Karışım mikrodalga numune hazırlama cihazına konuldu ve cihaz çalıştırıldı. Cihaz 1800 Watt güçte çalıştırıldı. Toplam 45 dakikada çözme işlemi yapıldı. Sıcaklık belirli bir hızda artırılarak oda koşullarından 200 °C'a 15 dakika tırmandırıldı. Sıcaklık 200 °C'da 15 dakika sabit tutuldu ve çözme işlemi sonlandırıldı. Son 15 dakikada da cihazın soğuması gerçekleşti. Çözülen örnek ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı ve pH'si 1'e ayarlanarak 0,3 g adsorban içeren kolondan en uygun şartlarda geçirildi. Daha sonra kolon 5 mL 4 M HNO₃ ile yıkandı. Yıkama çözeltisi YKB-FAAS ile analiz edildi. Ayrıca ceviz örneklerine derişik nitrik asit ilavesinden önce bilinen miktarlarda mangan katılarak yöntemin doğruluğu da araştırıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Ceviz örneğinde mangan tayini

Katılan mg/kg	Bulunan mg/kg	Hata, %	BSS, %
-	160±15	-	8
10	305±6	-5	2
20	467±24	-3	4

% 95 güven seviyesinde, N=5

Çözme basamağında katılan mangan, YKB-FAAS ile tayin edilmiş ve bulunan analiz sonuçlarının geliştirilen yöntem için tatmin edici bulunmuştur. Yöntemin gerçek örnek ortamındaki yüzde bağıl standart sapması % 10'dan daha küçük bulunmuştur.

3.6. Standart Referans Ispanak Yaprağında Mangan Tayini

Mangan için geliştirilen zenginleştirme yöntemi standart referans ıspanak yaprağına da (NIST 1570a) uygulandı. Bunun için standart referans ıspanak yaprağı örneğinden 0,150 gram alındı. Örnek üzerine 2 mL derişik HNO₃ eklendi ve kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı ile çözüldü. Çözme işlemi Madde 3.5’de verildiği gibidir. Kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı yardımı ile çözülen standart referans madde örneği ultra saf su ilave edilerek 100 mL’ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler pH 1’e ayarlandıktan sonra 0,3 g adsorban içeren kolondan en uygun şartlarda geçirildi. Daha sonra kolon 5 mL 4 M HNO₃ ile yıkandı. Yıkama çözeltisi YKB-FAAS ile analiz edildi. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.8’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Standart referans ıspanak yaprağında (NIST-1570a) mangan tayini

Belgeli değer, mg/kg	Bulunan değer, mg/kg	Hata, %	BSS, %
75,09±1,9	75,74±2,1	1	2

%95 güven seviyesinde üç tayinin ortalaması

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayininde kullanılan ucuz, pratik, doğru ve kesinliği iyi olarak bilinen bir yöntemdir. Günümüzde pek çok laboratuvarında atomik absorpsiyon spektrometre bulunmaktadır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin kolay ve yaygın kullanılabilirliğine karşın genellikle örneklerdeki eser element derişimlerinin yöntemin tayin sınırının altında olması ve/veya çeşitli girişim etkileri nedeniyle, istenilen duyarlılıkta doğrudan tayinler yapılamamaktadır. Girişimden kaynaklanan problemleri gidermek ve/veya tayin sınırını düşürmek için alevli atomik spektrometrik yöntem ile yapılan tayinler, bir zenginleştirme-ayırma basamağı gerektirir.

Bu tez kapsamında yapılan zenginleştirme işlemi iki ayrı basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamak, ön zenginleştirme işlemi olan kolon tekniğine dayalı katı faz özütlemidir. İkinci basamak ise analiz basamağında kullanılan alevli atomik spektrometrik yöntemin duyarlılığını artırmak için kullanılan yarıklı kuvars borudur.

Yukarıda bahsedilen ve iki basamakta gerçekleştirilen bu zenginleştirilme yöntemi Burdur yöresi ceviz örneklerine uygulandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ise standart katma tekniğinin yanı sıra standart referans ıspanak yaprağı analiz edilerek kontrol edildi.

Bu çalışmanın amacı iki farklı teknik kullanarak sulu çözelti ortamında ppb mertebesinde bulunan manganın zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için yöntem geliştirmektir. Birinci basamakta Amberlite CG-120 içeren kolon kullanılarak katı faz özütleme tekniğı ile mangan için en uygun zenginleştirilme şartları araştırılmıştır. En uygun zenginleştirme şartlarını belirlemek için pH, geri alma çözeltisinin cinsi, hacmi ve derişimi, adsorban miktarı, çözelti ve geri alma çözeltisinin akış hızı ve çözelti hacmi gibi faktörlerin çalışılan elementin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca bazı diğer iyonların girişim etkileri de araştırılmıştır.

İkinci basamak da ise alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde yarıklı kuvars boru kullanılarak mangan için duyarlılığın artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla yarıklı kuvars boru spektrometrenin alev başlığının üzerine ilave bir düzenek kullanılarak yerleştirilmiştir. Bu basamakta, yanıcı gaz olarak kullanılan asetilen gazının

akış hızı ve yarıklı kuvars borunun bek alevine olan yüksekliğinin mangan sinyaline etkileri araştırılmıştır.

4.1. Kolonda Katı Faz Özütleme Tekniği için Sonuçlar

Çalışılan elementin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli değişkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementi içeren çözeltinin pH'sidir. (Bkz Şekil 3.1)'de örnek çözeltisi pH'sinin manganın geri kazanma verimine etkisi verilmiştir. Sonuç incelendiğinde pH 1-3 aralığında manganın nicel olarak zenginleştirilebileceği görülmektedir. Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asitler ile çözülerek hazırlanması nedeniyle asidik olması ve bazik bölgede çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı çalışma pH'si 1 olarak belirlenmiş ve kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ile zenginleştirmede iki önemli husus vardır. Birinci husus zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, ikinci husus ise kolonda tutunan elementin geri alınmasıdır. Bu iki hususdan biri yeteri kadar yapılamazsa geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Geri alma şartları incelenirken ilk olarak geri alma çözeltisinin cinsi araştırıldı (Bkz. Şekil 3.2). Sonuçlar incelendiğinde 10 mL 2 M HNO₃ kullanıldığında en yüksek geri kazanma verimi elde edilmiştir. Geri alma çözeltisinin cinsi belirlendikten sonra derişimi ve hacminin etkisi incelendi (Bkz. Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.). Sonuçlar incelendiğinde 5 mL HNO₃ hacmi için en yüksek geri kazanımın 4 M HNO₃ derişimde elde edildiği görülmektedir. Geri alma çözeltisinin hacmi ne kadar küçük tutulursa o kadar yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşılır.

Adsorban miktarının manganın geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir (Bkz. Şekil 3.7). Şekil incelendiğinde sentetik ortamda hazırlanan mangan, 0,05-0,3 g adsorban miktarı aralığında nicel olarak geri kazanılabilmektedir. Ancak gerçek örnekler ile çalışıldığında adsorban yüzeyinde yabancı diğer maddeler de tutunabilmektedir. Bu da kullanılan adsorbanın çalışılan iyona karşı tutunma verimini düşürebilmektedir. Bu nedenle gerçek örneklerle çalışılırken daha büyük adsorban miktarına gereksinim duyulabilir. Sonuç olarak bu çalışmada mangan zenginleştirme işlemlerinde kolonda 0,3 g adsorbanın kullanılmasına karar verilmiştir.

Zenginleştirilecek metal iyonunun adsorbana tutunmasını etkileyen önemli faktörlerden biriside örnek çözeltisi akış hızıdır. Örnek çözelti akış hızı analiz süresi açısından önemli bir değişkendir. Yüksek hacimlerde çalışma yapılacağından hızın

yüksek olması analiz süresini kısaltacaktır. Bu nedenle örnek çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi de araştırılmıştır (Bkz. Şekil 3.5). Bu tez kapsamında mangan için en uygun geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızı 1 mL/min olduğunda ulaşılmıştır.

Geri alma çözeltilisinin akış hızı da kolonda tutunan analit türlerinin geri kazanılmasına etki eden diğer bir değişkendir. Yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşabilmek için geri alma çözeltilisinin hacmi küçük tutulmuştur. Küçük hacimde adsorbanda tutunan metal iyonlarını uygun hızda geri almak önemlidir (Bkz. Şekil 3.6). Sonuçlar incelendiğinde kolonda tutunan manganı en yüksek verimde geri kazanmak için kullanılan HNO₃'ün akış hızı, 0,5 mL/min'dir.

Zenginleştirilecek elementin örnek çözeltisi hacminin yüksek olması zenginleştirme katsayısını büyütür. Bu nedenle örnek çözelti hacminin büyük olması tercih edilmektedir. Aynı miktarda mangan içeren farklı çözelti hacimli (farklı derişimli) sentetik çözeltiler en uygun şartlarda kolondan geçirilip daha sonra geri kazanılmıştır (Bkz. Şekil 3.8). Sonuçlar incelendiğinde en yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşabilmek için kantitatif geri kazanmanın olduğu en büyük çözelti hacmi olan 750 mL seçilmiştir. Geri alma çözeltisi hacmi 5 mL olduğuna göre; zenginleştirme faktörü 150'dir.

Bu çalışmada ayrıca çalışılan elemente, sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir, aliminyum, kobalt, potasyum ve çinkonun etkisi araştırılmıştır. Araştırma sonuçları (Bkz. Çizelge 3.1)'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kalsiyumun yüksek derişimlerde manganın geri kazanma verimini etkilediği görülmektedir.

4.2. YKB-FAAS ile Yapılan Çalışmalar

Daha yüksek mangan sinyalleri elde edebilmek için FAAS'nin tayin basamağında ikinci bir zenginleştirme işlemi daha yapılmıştır. Bu amaçla FAAS'nin alev başlığında yarıklı kuvars boru kullanılmıştır. Araştırmanın bu kısmı YKB olmadığı durumda ve olduğu durumda olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada alevli AAS'de mangan sinyaline asetilen gazı akış hızının etkisi (Bkz. Şekil 3.9) ve yarıklı kuvars borunun alev başlığına uzaklığının etkisi (Bkz. Şekil 3.10) araştırılmıştır. Asetilen akış hızı 0,9 mL/min ve yarıklı kuvars borunun alev başlığına uzaklığı 1,2 cm olduğunda mangan için en yüksek sinyaller elde edilmiştir.

Belirlenen bu şartlar ve FAAS üretici firma tarafından verilen diğer şartlar kullanılarak farklı derişimlerdeki mangan standart çözeltilerle analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçlarıyla kalibrasyon grafiği (Bkz. Şekil 3.11) çizilmiş ve ayrıca LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,079 ve 0,265 mg/L olarak bulunmuştur.

İkinci basamakta ise tayin basamağında FAAS'nin alev başlığı üzerine yarıklı kuvars boru konularak mangan tayini için çalışmalar yapılmıştır. Alevli AAS'de yarıklı kuvars boru kullanıldığında asetilen gazı akış hızının (Bkz. Şekil 3.12) ve yarıklı kuvars boru ile alev başlığı arasındaki mesafenin mangan sinyaline etkisi (Bkz. Şekil 3.13) incelenmiştir. En yüksek mangan sinyallerine 0,8 L/min asetilen gazı akış hızında ve yarıklı kuvars boru ile alev başlığı arasındaki 0,9 cm mesafe olduğunda ulaşılmıştır. Belirlenen bu şartlar ve FAAS üretici firma tarafından verilen diğer şartlar kullanılarak farklı derişimlerdeki mangan standart çözeltileri analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçlarıyla kalibrasyon grafiği (Bkz. Şekil 3.14) çizilmiş ve ayrıca LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,033 ve 0,108 mg/L olarak bulunmuştur.

Yarıklı kuvars boru kullanılmadığında ve kullanıldığında çizilen kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinin farklı olduğu Şekil 3.11 ve Şekil 3.14 incelendiğinde görülmektedir. Bu eğimler oranlandığında yarıklı kuvars boru kullanımının manganın kalibrasyon duyarlılığını 2,4 kat iyileştirdiği söylenebilir.

Kolonda katı faz özütleme tekniği ile 150 kat zenginleştirmeye ulaşılmıştır. FAAS'de yarıklı kuvars boru kullanıldığında ise duyarlılık 2,4 kat artmıştır. İki yöntem birlikte kullanıldığında mangan için 360 kat zenginleştirme yapılmıştır.

Geliştirilen yöntem Burdur yöresi ceviz örneklerine uygulanmıştır. Ceviz örneği kapalı sistem mikrodalga numune hazırlama cihazı yardımı ile çözüldükten sonra geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Bulunan sonuçlara göre cevizin kilogramında $160 \pm 14,7$ mg mangan bulunmuştur.

Önerilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu ayrıca standart referans ıspanak yaprağı (NIST 1570a) ile kontrol edilmiştir. Standart referans ıspanak yaprağında mangan % 2 hata ile tayin edilmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğu ceviz örneklerine bilinen miktarlarda mangan katılarak da araştırılmıştır. Çözme basamağında katılan mangan, YKB-FAAS ile tayin edilmiş ve bulunan analiz sonuçlarının geliştirilen yöntem için tatmin edici bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, C., ve Sarzanini., 1998. Speciation of copper and manganese in milk by solid-phase extraction/inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 375, 299-306.
- Arık, N., Türker, A.R., 1991. Investigation on the preconcentration of trace elements on polyacrylonitrile. *Fresenius J. Anal. Chem*, 339, 874-877.
- Atalay, E., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Endüstriyel Atık Sulardaki Kromun Tayini ve Uzaklaştırılması (Doktora tezi). *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, Türkiye.
- Ataman, O.Y., 2008. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 825-834.
- Arslan, Y., Kendüzler, E., ve Ataman, O.Y., 2011. Indium determination using slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry and interference studies. *Talanta*, 85, 1786-1791.
- Balcerzak M., 2002. Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques. *Anal. Sci.*, 18, 737-750.
- Baytak, S., 2003. Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini (Doktora Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Bayburtlu, M.Z. 2013. Gümüş Tayininde Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi Metodunun Kullanılması ve Yöntemin İçme Sularına Uygulanması (Yüksek Lisans Tezi). *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, Türkiye.
- Çabuk., D. 2012. Civanın Katı Faz Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Türlemesi ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemiyle Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Çaylak, O., 2008. İndikatör Tepkime Sistemleri Kullanarak Eser Düzeylerde Manganezin Katalitik Kinetik-Spektrofotometrik Yöntemle Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, Türkiye.
- Çetin, V., 2006. Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye.
- Duran, C., Gündoğdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elçi, L., Şentürk, H.B., ve 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.
- Daorattanachai, P., Unob, F., Imyim, A., 2005. Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon. *Talanta*, 67, 59-64.
- De Souza, S. S., Santos Jr., D., Krug, F. J., Barbosa Jr. F., 2007. Exploiting in situ hydride trapping in tungsten coil atomizer for Se and as determination in biological and water samples. *Talanta*, 73, (3), 451-457.

- Erdemir, Ü.S., 2013. Gıda ve Yağmur suyu örneklerinde Mangan ile Bakır Türlemlenmesi/Fraksiyonlaması ve HPLC-ICP-MS Tekniği (Doktora Tezi). *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, Türkiye.
- Ebdon, L., 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. *Heyden*, London.
- Ertaş, N., Arslan, Z., Tyson, J. F., 2008. Determination of lead by hydride generation atom trapping flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 223-228.
- Ghaedi, M., Niknam, K., Taheri, K., Hossainian, H. ve Soylak, M., 2010. Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane loaded on Amberlite XAD-16. *Toxicology*, 48, 891-897.
- Gündüz, T., 2007. İnrümentel Analiz. 10. baskı. Gazi Yayınevi, Ankara. Sayfa: 533-591.
- Höl (Özdağ), A., 2005. İnrorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 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 Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini (Doktora Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Kendüzler, E., Türker, A.R., 2003. Atomic absorption spectrophotometric determination of copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on ambersorb 572. *Analytica Chimica Acta*, 480, 259-266.
- Khajeh, M., Yazdi, A.S. ve Moghadam, A.F., 2013. Modeling of solid-phase tea waste extraction for the removal of manganese and cobalt from water samples by using PSO-artificial neural network and response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2013.06.011.
- Kılınç, E., Bakırdere, S., Aydın, F., Ataman, Y.O., 2012. Sensitive determination of bismuth by flame atomic absorption spectrometry using atom trapping in a slotted quartz tube and revolatilization with organic solvent pulse. *Spectrochimica Acta Part B*, 73, 84-88.
- Liang P, Liu Y, Guo L, Zeng J, Lu H, 2004. Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 19, 1489-1492.
- Matusiewicz, H., 1997. Atom trapping and situ preconcentration techniques for flame atomic absorption techniques for flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 52, 1711-1736.
- Mizuike, A., 1983. Enrichment techniques for inorganic trace element analysis. *Spring-Verlag*. New York.
- Narin, I., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2000. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on activated carbon column. *Talanta*, 52, 1041-1046.
- Özcan, M., 2001. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının İncelenmesi (Doktora Tezi). *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, Türkiye.

- Özcan, S.G., Satiroğlu, N., ve Soylak, M., 2010. Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II) ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2401-2406.
- Pourjavid, M.R., Sehat, A.A., Arabieh, M., Yousefi, S.R., Hosseini, M.H. ve Rezaee, M. 2014. Column solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of manganese(II) and iron(III) ions in water, food and biological samples using 3-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid synthesized graphene oxide. *Materials Science and Engineering C*, 35, 370-378.
- Poole, C.F. and Poole, S.K., 1997. *Cromatography Today*. Elsevier, Amsterdam.
- Robinson, J.W., 1990. Atomic Spectroscopy. *Marcel Dekker, Inc.* New York.
- Sarıca, Y.D., 2011. Bazı organic bileşiklerin tepe boşluklu tek damla mikro özütleme ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri ile seçimli tayini için yöntem geliştirilmesi (Doktora Tezi). *Gazi Üniveristesii, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Sarıkaya, Y., 2006. Fizikokimya. *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- Sharma, R.K., Pant, P., 2009. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *J. Hazard. Mater.*, 163, 295-301.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2012. Enstrümantal Analiz İlkeleri. *Bilim Yayıncılık*, Ankara.
- Soylak, M., Tuzen, M., 2006. Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 1496-1501.
- Titretir, S., Şık, A.İ., Arslan, Y. ve Ataman, O.Y., 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.
- Tokalıoglu, S., Büyükbas, H., Kartal S., 2006. Preconcentration of trace elements by using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol functionalized Amberlite XAD-1180 resin and their determination by FAAS. *J. Braz. Chem. Soc.* 17(1), 98-106.
- Tüzen, M., Narin, İ., Soylak, M. ve Elçi, L., 2004. XAD-4/PAN solid phase extraction system for atomic absorption spectrometric determination of some trace metals in environmental samples. *Analytical Letters*, 37, 473-489.
- Tuzen M., Saygi K.O., Usta C., Soylak M., 2008. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nano tubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 99, 1563-1570.
- Ulaş, A., 2013. Kadmiyum ve Kurşunun Katı Faz Özütlemesi ile Zenginleştirilmesi için Yöntem Geliştirilmesi, Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiğinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Yıldız, A., ve Genç. Ö., 1993. Enstrümantal Analiz. 69. baskı. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara. : 121-155
- Yıldız, Ö., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Tokat, Türkiye.

- Watling, R. J., 1978. The use of a slotted tube for the determination of lead, zinc, cadmium, bismuth, cobalt, manganese, and silver by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 97, (2): 395.
- Wierucka, M., Biziuk, M., 2014. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *Trends in Analytical Chemistry.*, 59, 50-58.

ÖZGEÇMİŞ



Adı ve Soyadı : Bedrana BİTİRMİŞ

Doğum Yeri ve Yılı: Ergani, 1979

Medeni Hali :Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ödemiş Lisesi (1996)

Lisans : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü (2004)

Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya
Bölümü Analitik Kimya Dalı (2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Penguen Tekstil (2004-2005)

Sempati Kimya ve Boya (2006-2008)

Özgörkey Gıda (2009-2010)