



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

**BAKIRIN (Cu) ESER DÜZEYDE TAYİNİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRME VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ**

Diğdem TRAK

BURDUR, 2015

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Diğdem TRAK tarafından **Doç. Dr. Yasin ARSLAN** yönetiminde hazırlanan “**Bakırın (Cu) Eser Düzeyde Tayini İçin Yöntem Geliştirme ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 21/05/2015

Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER (Başkan)

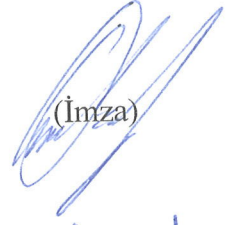
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İmza)



Doç. Dr. Orhan Murat KALFA (Jüri Üyesi)

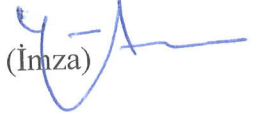
Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

(İmza)



Doç. Dr. Yasin ARSLAN (Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İmza)



ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

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

**BAKIRIN (Cu) ESER DÜZEYDE TAYİNİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRME VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ**

Diğdem TRAK

Danışman: Doç. Dr. Yasin ARSLAN

BURDUR, 2015

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Bakırın (Cu) Eser Düzeyde Tayini İçin Yöntem Geliştirme ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

28 / 07 / 2015

(İmza)

Diğdem TRAK

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım boyunca benden bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Doç. Dr. Yasin ARSLAN 'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalıőmalarımın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e çok teşekkür ederim.

Çalıőmalarım süresince bana destek veren Yrd. Doç. Dr. Sadık ÇOĞAL'a teşekkür ederim.

Laboratuvar ve yüksek lisans arkadaşlarımlarım Berdana BİTİRMIŐ, Hümevra KARUL, Derya KILIÇ ve Ece MURAAL'a bana destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Her zaman beni her konuda destekleyen ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Temmuz, 2015

Diğdem TRAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL DİZİNİ	v
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Eser Element	2
1.2. Bakır Elementinin Özellikleri	3
1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması	4
1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi	6
1.3.2. Elektrolitik Zenginleştirme	6
1.3.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	7
1.3.4. Uçuculaştırma Yöntemi	7
1.3.5. Katı faz Özütleme Yöntemi	7
1.3.5.1. Çalkalama Tekniği	9
1.3.5.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği	9
1.3.5.3. Kolon Tekniği	9
1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi	10
1.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre	11
1.4.1.1. Işın Kaynakları	12
1.4.1.2. Atomlaştırıcılar	13
1.4.1.3. Monokromatör	20
1.4.1.4. Dedektör	20
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	20
1.4.2.1. Kimyasal Girişim	21
1.4.2.2. Fiziksel Girişim	21
1.4.2.3. İyonlaşma Girişimi	22
1.4.2.4. Spektral Girişim	22
1.4.2.5. Zemin Girişimi	23
1.4.3. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin	23
1.4.3.1. Kalibrasyon Yöntemi	23
1.4.3.2. Standart Ekleme Yöntemi	24
1.4.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	25
1.4.4.1. Duyarlık	25
1.4.4.2. Doğruluk	25
1.4.4.3. Kesinlik	26
1.4.4.4. Gözlenebilme Sınırı	26
1.4.4.5. Tayin Sınırı	26
1.4.5. Yarıklı Kuvars Boru (YKB)	26
1.5. Kullanılan Yöntemlerle İlgili Önceki Çalışmalar	28
1.5.1. Katı Faz Özütleme ile Cu Tayini İçin Yapılan Bazı Çalışmalar	28
1.5.2. YKB ile Yapılan Bazı Çalışmalar	35

2.MATERYAL ve YÖNTEM	39
2.1. Cihaz ve Malzemeler	39
2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	39
2.1.2. pH metre	39
2.1.3. Adsorpsiyon kolonu	39
2.1.3.1. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanması	40
2.1.4. Mikrodalga Numune Hazırlama Cihazı	40
2.1.5. Etüv	40
2.1.6. Ultra saf su cihazı	40
2.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları	41
2.2.1. Amberlite CG-120	41
2.2.2. Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	41
2.2.3. Bakır Standart Çözeltisi, 50 mg/L'lik	41
2.2.4. Alüminyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	41
2.2.5. Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	41
2.2.6. Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	41
2.2.7. Kalsiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	41
2.2.8. Kobalt Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	42
2.2.9. Potasyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	42
2.2.10. Sodyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L'lik	42
2.2.11. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1 mol/L	42
2.2.12. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2 mol/L	42
2.2.13. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 4 mol/L	42
2.2.14. Nitrik Asit Çözeltisi, 0,1 mol/L	42
2.2.15. Nitrik Asit Çözeltisi, 0,5 mol/L	42
2.2.16. Nitrik Asit Çözeltisi, 1 mol/L	43
2.2.17. Nitrik Asit Çözeltisi, 2 mol/L	43
2.2.18. Nitrik Asit Çözeltisi, 3 mol/L	43
2.2.19. Nitrik Asit Çözeltisi, 4 mol/L	43
2.2.20. Perklorik Asit Çözeltisi, 2 mol/L	43
2.2.21. Saf Etanol	43
2.2.22. Saf Aseton	43
2.2.23. Kalibrasyon Çözeltileri	43
2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi	44
3.ARAŞTIRMA BULGULARI	45
3.1.Kolon Tekniği ile Cu'nun Zenginleştirilmesi	46
3.1.1. pH'ın Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	46
3.1.2. Geri Alma Çözeltisinin Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	47
3.1.3. Geri Alma Çözeltisinin Derişimi Ve Hacminin Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	47
3.1.4. Örnek Çözeltisi Akış Hızının Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	49
3.1.5. Geri Alma Çözeltisi Akış Hızının Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	50

3.1.6. Adsorban Miktarının Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	51
3.1.7. Örnek Çözeltileri Hacminin Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	52
3.1.8. Diğer iyonların Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi	53
3.2. FAAS'de Gerçekleştirilen Optimizasyonlar	54
3.2.1. Asetilen Akış Hızının Cu Sinyaline Etkisi	54
3.2.2. Alev Başlığı Yüksekliğinin Cu Sinyaline Etkisi	55
3.2.3. FAAS'de Kalibrasyon Grafiği	56
3.3. Yarıklı Kuvars Boru(YKB) Tekniğiyle Cu'nun Zenginleştirilmesi	57
3.3.1. YKB-FAAS'de Asetilen Akış Hızının Cu Sinyaline Etkisi	58
3.3.2. YKB İle Alev Başlığı Arasındaki Uzaklığın Cu Sinyaline Etkisi	58
3.3.3. YKB- FAAS'de Cu için Kalibrasyon Grafiği	59
3.4. Cu İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları	60
3.5. İki Basamaklı Zenginleştirme Yönteminin Cu İçin Gözlenebilir Sınırı ve Tayin Sınırı	61
3.6. Gerçek Örneklerde Cu Tayini	62
3.7. Standart Referans İspanak Yaprağında Cu Tayini	63
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	65
4.1. Kolonda Katı Faz Özütleme Tekniği için Sonuçlar	65
4.2. YKB-FAAS ile Yapılan Çalışmalar	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Katı faz özütleme yönteminde gerçekleşen basamaklar	10
Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)	11
Şekil 1.3. AAS bileşenleri	11
Şekil 1.4. Oyuk katot lambası bileşenleri	12
Şekil 1.5. Elektrotsuz boşalım lambası	13
Şekil 1.6. AAS'de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	15
Şekil 1.7. Bir alevin bölgeleri	16
Şekil 1.8. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	17
Şekil 1.9. Hidrür oluşturmali atomlaştırıcının şematik gösterimi	19
Şekil 1.10. Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünüşü	19
Şekil 1.11. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (Cx) bulunması için bir grafik örneğinin gösterilişi	24
Şekil 1.12. 180° açılı yarıklı kuvars borunun şekli	27
Şekil 2.1. Cu metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan cam kolon	40
Şekil 3.1. Amberlite CG-120 kolonunda manganın geri kazanma verimine pH'nin etkisi	46
Şekil 3.2. Cu'nun geri kazanma verimine geri alma çözeltilisinin etkisi	47
Şekil 3.3. Amberlite CG-120 kolonunda Cu'nun geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi(10 mL)	48
Şekil 3.4. Amberlite CG-120 kolonunda Cu'nun geri kazanma verimine HNO ₃ derişiminin etkisi (5 mL)	49
Şekil 3.5. Cu'nun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	50
Şekil 3.6. Geri alma çözeltisi akış hızının Cu'nun geri kazanma verimine etkisi	51
Şekil 3.7. Adsorban miktarının geri kazanma verimine etkisi	52
Şekil 3.8. Örnek çözeltisi hacminin Cu'nun geri kazanma verimine etkisi	53
Şekil 3.9. FAAS'de asetilen akış hızının Cu sinyaline etkisi	55
Şekil 3.10. Alev başlığı yüksekliğinin Cu sinyaline etkisi	56

Şekil 3.11. Cu için FAAS'de kalibrasyon grafiği	57
Şekil 3.12. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının Cu sinyaline etkisi	58
Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin Cu sinyaline etkisi	59
Şekil 3.14. Cu için YKB-FAAS'de kalibrasyon grafiği	60
Şekil 3.15. Ceviz numunelerinin hazırlanma basamakları	62

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı alev türlerinin özellikleri	16
Çizelge 2.1. Cu elementi için kullanılan deneysel parametreler	39
Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı iyonların Cu'nun geri kazanma verimine etkisi	54
Çizelge 3.2. Alevli AAS ile Cu tayininin analitiksel performansı	57
Çizelge.3.3. FAAS'de YKB kullanılarak Cu tayininin analitiksel Performansı	60
Çizelge.3.4. Cu'nun zenginleştirilmesinde kolon tekniği için belirlenen en uygun çalışma şartları	61
Çizelge 3.5. Cu'nun zenginleştirilmesinde YKB-FAAS için belirlenen en uygun çalışma şartları	61
Çizelge 3.6. YKB-FAAS'de geliştirilen yöntemin Cu için gözlenebilme ve tayin sınırı	62
Çizelge 3.7. Gerçek örneklerde Cu tayini	63
Çizelge 3.8. Standart referans ıspanak yaprağında (NIST-1570a) Cu tayini	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AT	: Atom tuzak
EDL	: Elektrotsuz boşalım lambaları
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HGGAS	: Hidrür oluşturmali Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
MEK	: Metil etil keton
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
µg	: Mikrogram
MIBK	: Metil izo bütıl keton
MWNTs	: Çok duvarlı karbon nanotüp
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
OKL	: Oyuk katot lamba
s	: Standart sapma
XPS	: X ışınları fotoelektron spektroskopisi
YKB	: Yarıklı kuvars boru

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bakırın (Cu) Eser Düzeyde Tayini İçin Yöntem Geliştirme ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre İle Tayini

Diğdem TRAK

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Yasin ARSLAN

28.07.2015

Bu çalışmada, bakır elementinin zenginleştirilmesi Amberlite CG-120 reçinesi içeren bir kolonda gerçekleştirildi ve yarıklı kuvars boru kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak 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 ve bazı iyonların girişim etkileri araştırıldı. Ayrıca, asetilen akış hızı, alev başlığının yüksekliği ve yarıklı kuvars boru ile bek alevi arasındaki mesafenin sinyallere etkisi araştırıldı. İki basamakta gerçekleştirilen zenginleştirme ile Cu için bulunan zenginleştirme faktörü 640 ve gözlenebilme sınırı 0,23 µg/L'dir. Önerilen yöntem Burdur yöresi ceviz örneklerine ve Burdur yerel marketten alınan içme sularına uygulandı. Yöntemin doğruluğu standart referans ıspanak yaprağı (NIST 1570a) analiz edilerek kontrol edildi. Sonuçların sertifikalı değerler ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Amberlite CG-120, Bakır (Cu), Zenginleştirme, Yarıklı kuvars boru-alevli atomik absorpsiyon spektrometri (YKB-FAAS)

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi MEHMET AKİF ERSOY Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 215 YL-14 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Method Development For Trace Levels of Copper and Determination by Atomic Absorption Spectrometry

Diğdem TRAK

**Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Ass. Prof. Yasin ARSLAN
28.07.2015**

In this study, copper was preconcentrated by Amberlite CG-120 resin filled column and determined by flame atomic spectrometry with slotted quartz tube. In order to optimize the preconcentration conditions, pH, concentration, volume and flow rates of the elution solution, volume and flow rates of the sample solution, amount of adsorbent and matrix effect of some ions have been examined. Furthermore the effect of acetylene flow rate, height of flame headpiece, and the distance between slotted quartz tube and gas burner flame on the signals were examined. The preconcentration factor was exist to 640 and the detection limit 0.23 µg/L after two steps preconcentration. The suggested method was applied to the walnut samples and drinking water from Burdur region. The accuracy of the method was tested by analyzing standard reference material, spinach leaves (NIST 1570a). The results have been demonstrated as a good agreement with the certified values.

Keywords : Amberlite CG-120, Copper (Cu), Preconcentration, Slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry (SQT-FAAS)

The present M. Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Commission Under the Project number of 215 YL-14.

1. GİRİŞ

Ağır metallerin bazıları canlı metabolizması için gerekliyken bazıları çok düşük derişimde olsa bile toksik etki gösterir. Bu yüzden, son yıllarda doğal sular da dahil olmak üzere çevre numunelerinde sağlık sorunu yaratabilecek ağır metal kirlilik seviyesini belirlemek için rutin olarak çalışmalar yapılmaktadır (Soylak ve Doğan, 1996; Arain vd., 2009; Baig vd., 2009; Kazi vd., 2009; Khoder vd., 2010; Karadaş vd., 2013).

Çevresel örneklerdeki ağır metallerin tayininde bazı zorluklar yaşanmaktadır. Genellikle metal iyonlarının derişimi çoğu enstrümental cihazın tayin sınırının altında kalır ve metaller ortamda genellikle zengin matriks içinde bulunur. Matriks, tayin edilecek türün derişimine etki ederek doğru tayinlerin gerçekleştirilmesine engel olur (Ferreira vd., 2003; Narin ve Soylok, 2003; Çiftçi, 2010).

Çeşitli örneklerde bulunan düşük derişimdeki ağır metallerin tayini için zenginleştirme basamağına başvurmak gereklidir (Ghaedi vd., 2007). Dünyada çeşitli örneklerdeki eser düzeydeki ağır metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için çözücü ekstraksiyonu, bulut noktası ekstraksiyonu, iyon değıştirme, elektroanalitik teknik ve katı faz özütleme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Giokas ve vd., 2001; Hu vd., 2002; Elçi vd., 2003; Kuban vd., 2005; Divrikli vd., 2007; Yang vd., 2009).

Katı faz özütleme tekniğı basit ve ucuzdur. Ayrıca yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmekte ve farklı tayin teknikleri ile birlikte kullanılabilir. Bu yüzden son yıllarda katı faz özütleme ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir (Pourjavid vd., 2014).

Çeşitli örneklerdeki bakırın (Cu) zenginleştirilmesi çok duvarlı karbon nanotüp (MWNTs), oktadesil fonksiyonel grup bağı silika jel ve C-18, modifiye silika jel, alümina, polistiren-divinilbenzen polimeri (PS-DVB), Amberlite XAD-2, XAD-4 poliüretan köpük gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır (Chamjangali vd., 2011).

Yapılan ön çalışmalar sonucunda Cu(II) içeren çözelti, Amberlite CG-120 içeren kolondan geçirilmiş ve yüksek geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu yüzden çalışmalarda kompleksleştirici ajanlar kullanılmamıştır.

Geliştirilen yöntemde iki farklı zenginleştirme basamağı kullanılmıştır. Birinci basamakta katı faz özütleme yöntemiyle Cu(II) iyonları zenginleştirilmiştir. En yüksek geri kazanma verimini elde etmek için pH, geri alma çözeltisi cinsi, derişimi ve hacmi,

adsorban miktarı, örnek ve geri alma çözeltisi akış hızı ve çözelti hacminin etkileri incelenmiştir. Ayrıca bazı diğer katyonların girişim etkileri de incelenmiştir.

İkinci zenginleştirme basamağı olarak da yarıklı kuvars boru (YKB) kullanılmıştır. En uygun çalışma şartları belirlendikten sonra yöntemin gözlenebilme sınırı belirlenmiştir.

Önerilen zenginleştirme yöntemi standart ıspanak yaprağına (NIST-1570a) uygulanarak yöntemin doğruluğu incelenmiştir. Geliştirilen yöntem Burdur'da yerel marketten satın alınan içme suyu ve Burdur yöresinde yetişen ceviz örneklerine de uygulanmıştır. Tayin basamağında, gerçek örneklerle çalışılırken yarıklı kuvars boru atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem (YKB-FAAS) kullanılmıştır.

1.1. Eser Element

Eser element, genel olarak mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanmaktadır (Mizuike, 1983; Tanrıverdi, 2012).

Eser derişim tanımı zaman içinde değişikliğe uğramıştır. Günümüzde eser derişim olarak % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı, ultra eser derişimi ise % 10^{-6} altındaki derişimler olarak kabul edilmektedir (Kendüzler, 2003).

Eser elementler çevrede yaygın bir şekilde buldukları için besin zincirine katılabilirler. Bazı eser elementler insan metabolizmasında önemli rol oynar. Öte yandan, yüksek derişimlerdeki tüm metaller toksik olarak kabul edilir. Bu sebepten, eser metallerin farklı örneklerde analiz edilmesi analitik kimyanın en önemli ilgi alanlarının başında gelmektedir (Pourreza vd., 2010).

Eser elementler 3 ana gruba ayırılmaktadır;

Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn, vb.

Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt, vb.

Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti, vb (Mertz, 1987; Tanrıverdi, 2012).

Doğada bulunan elementlerin bazıları (oksijen, kalsiyum, hidrojen vb.) insan vücudunu oluşturur. Bazı eser elementler ise vücudun düzenli çalışması için gereklidir. Demir, selenyum, molibden, bakır, mangan, kobalt, bor ve stronsiyum iyi bilinen gerekli eser elementlerin başında gelmektedir (Ghaedi vd., 2013).

Büyük miktarda bileşenden oluşan ortam içinde çok küçük miktarda bulunan eser elementin tayinine eser element analizi adı verilir. Eser elementin bulunduğu ortam matriks etkisi oluşturarak olumsuz etki yapabilir ya da elementin tayininde kullanılacak tekniğin

tain sınırı yetersiz kalabilir. Böyle durumlarda analit, uygun bir örnek içine alınır ya da küçük hacimde toplanarak ayırma/ zenginleştirme işlemleri uygulanır.

1.2. Bakır Elementinin Özellikleri

Cu, insanlar tarafından kullanılan ilk metallere biridir. İlk olarak M.Ö. 8000 yıllarında arasında sikkeler ve süs eşyalarında kullanılmaya başlanmıştır. M.Ö. 3000 yıllarında Tunç devrinin başlarında ise Cu alaşımları kullanılmaya başlanmıştır. Bugün de endüstriyel ve ileri teknoloji uygulamaları için tercih edilen bir malzemedir. Eski zamanlarda olduğu gibi Cu, birçok ülkede metal paraların bir bileşeni olmaya devam etmektedir. Ayrıca birçok yeni kullanım alanları da mevcuttur. Cu'nun yeni uygulamalardan biri antimikrobiyal özelliği nedeniyle mikrop ve hastalık transferini azaltmak için (örneğin kapı tokmakları gibi) sık sık dokunulan yüzeylerde kullanılmasıdır. Ayrıca Cu, alaşım oluşturmak için de kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, çok özel uygulamalar için geliştirilmiştir. Örneğin, bakır-nikel alaşımı gemilerin gövdesine uygulanır. Çinko-bakır alaşımı trompet, trombon, çan ve ziller dahil çeşitli müzik aletlerinde kullanılır (Doebrich, 2009).

Cu, bitkiler ve memeliler için önemli bir elementtir. Karbonhidrat ve lipit metabolizmalarında önemli rol oynar. Bu elementin toksik olabilmesinin yanında birçok biyolojik faydaları vardır (Kendüzler ve Türker, 2003; Xiang vd., 2010). Eser miktarda Cu, insan için gerekli olan bazı önemli enzimlerin kofaktörü olarak rol oynar ve doğrudan Fe metabolizmasında yer alır (Karimi ve Ghaedi, 2008; Kazi vd., 2008; Arce vd., 2008; Soylak ve Ercan, 2009). Cu, karaciğer ve beyinde de önemli rol oynar. Karaciğerde depolanan Cu, vücut dokusunun yeniden oluşması için gerekli enzimlerin yapımında görev alır. Vücuttaki C vitamini kullanılabilmesi için de gereklidir (Tanak, 2006).

Anemi, bozulmuş üreme performansı, kalp yetmezliği ve gastrointestinal bozukluklar gibi çeşitli klinik bozuklukların Cu'nun vücuda az alımıyla bağlantılı olduğu bulunmuştur. Cu'nun aşırı miktarda alımı ise mide bulantısı, kusma, ishal, karaciğer nevroz, gastrointestinal kanama, hipertansiyon ve dermatite neden olur (Onianwa vd., 2001; Sarma vd., 2005; Tokaloğlu ve Gürbüz, 2013).

Genel olarak, 1,5-2 mg günlük alınması gereken Cu miktarıdır ve birçok canlı organizmanın normal metabolizmasının gerçekleşmesi için 40 ng/L Cu'nun alınması gereklidir (Kendüzler ve Türker, 2003; Ghiasvard vd., 2004; Xiang vd., 2010).

Cu, endüstride kullanıldığı için suya karışabilir ve Cu'nun derişimi 1 µg/L'den fazla olduğunda suya acı tat verebilir. İçme suyundaki Cu derişimi (<20 µg/L) ise genellikle çok düşüktür (Yamini vd., 2004; Chamjangali vd., 2011).

Göl ve nehir sularındaki Cu içeriği 0,5–1000 µg/L arasında değişir ve ortalama değer 10 µg/L'dir (Chamjangali vd., 2011).

Amerika'da yetişkin bir kadının aldığı ortalama Cu miktarı 1,0– 1,1 mg/gün, yetişkin bir erkeğin ise 1,2–1,6 mg/gün'dür (Tokman, 2007; Tokaloğlu ve Gürbüz, 2010).

1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Tayin edilecek elementin karmaşık ortamda eser düzeyde olması ve ortamda girişim yapabilecek türlerin bulunması nedeniyle çoğu zaman doğru ve kesin bir analiz yapmak mümkün değildir. Bu nedenle, eser elementlerin analizinden önce ayırma/zenginleştirme basamaklarının uygulanması gerekir. Bu sayede tayin edilecek element matriks ortamından uzaklaştırılır ve daha düşük bir hacimde toplanarak deriştirilmiş olur.

Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemleri üç farklı şekilde uygulanır.

1. Makro–mikro ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılır ve eser bileşenler çözeltide kalır,
2. Mikro– makro ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden ayrılır ve ana bileşen çözeltide kalır,
3. Mikro –mikro ayırma; Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser elementlerin analizde makro-mikro ayırma pek tercih edilmez. Çünkü ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha fazla tercih edilmektedir.

Eser elementlerin tayininden önce uygulanan ayırma-zenginleştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır:

- ✓ Eser elementin derişimi arttırıldığı için yöntemin tayin kapasitesi de artmış olur.
- ✓ Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- ✓ Seçimlilik artar.
- ✓ Ayırma işlemi sayesinde eser elementler matriksten uzaklaştırılır ve standartlar ile örnek ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır.
- ✓ Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin heterojen olmasından kaynaklanan hatalar önlenir.

Kullanılacak zenginleştirme yöntemi seçilirken aşağıdaki ölçütler dikkate alınmalıdır;

- Zenginleştirme işleminden sonra kullanılacak tayin yöntemi,
- İstenilen eser element sayısı,
- Eser elementlerin en düşük derişim sınırları,
- Kullanılacak yöntemin geri kazanma verimi,
- Zenginleştirme faktörü,
- Örnek büyüklüğü,
- Örnek sayısı,
- Tekniğin karmaşıklığı,
- Zenginleştirme için geçen süre,
- Fiyat ve laboratuvar şartları.
- Kirlilik (Özcan, 2010).

Zenginleştirme basamağının amaçları, analit için gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve tayin edilecek türün derişimini tayin edilebilecek düzeye çıkarmaktır. Derişimin ne kadar arttırıldığı anlayabilmek için zenginleştirme faktörüne bakmak gerekir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğini gösterir. Zenginleştirme katsayısı "P" ile ifade edilir. Zenginleştirme katsayısının formülü aşağıda gösterilmiştir:

$$P = C_f / C_o = W_f / W_o \times M_o / M_f \quad (1.1)$$

W_o : Zenginleştirmeden önce ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g

W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı, g

M_o : İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g

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

C_o : Zenginleştirmeden önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L

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

Zenginleştirme işleminde geri kazanma verimi (R) önemli olan bir başka değişkendir. İdeal bir ayırmada ayrılmak istenen türün tamamının bulunduğu ortamdan ayrılır. Böylelikle %100 geri kazanma verimi elde edilmiş olur. Fakat uygulamaya

geçildiğinde %99'dan daha iyi geri kazanma verimine ulaşmak genellikle mümkün değildir. Düşük derişimlerle çalışıldığında, %95 veya %90'lık geri kazanma verimleri analitik çalışmalar için yeterli kabul edilmektedir (Bitirmiş, 2015).

Geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$R = \frac{Q}{Q_0} \quad (1.2)$$

Burada;

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı,

Q₀: Numunede bulunan analiz elementinin miktarıdır.

Literatürde çeşitli zenginleştirme yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sayesinde eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki ayrı faz kullanılır. Bu fazlardan birisi su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntem ile sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Şelat sistemleri, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle daha fazla tercih edilir. Eser element analizinde sıvı-sıvı özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğeri uygulamada ise ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Eser element analizlerinde birinci uygulama daha sık kullanılmaktadır. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır (Ergün, 2009).

1.3.2. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında kullanılan diğeri yöntem elektroliz yöntemidir. Eser elementlerin zenginleştirilmesi işleminde potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri (anodik sıyırma voltametri gibi) de yaygın olarak kullanılır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde

elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır (Eşer, 2012).

1.3.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı örnek çözeltilisine ilave edilmelidir. Bu yöntem ile eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökeltme pH'sı denetlenerek seçicilik sağlanır. Çökelek oluştuğu sırasında eser elementler de çökelek üzerinde adsorplanır. Böylelikle, taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının ortam bileşenlerinden ayrılması ve deriştirilmesi sağlanmış olur. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiliden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir. Sulu bir çözeltilide 1 mg/L'den daha düşük derişimde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme yöntemleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi kolloidal çökeleklerin oluşumu nedeniyle genellikle mümkün değildir. Bu sebeple birlikte çöktürme yöntemi eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır (Ayhanöz, 2009).

1.3.4. Uçuculaştırma Yöntemi

Bu yöntemin kullanılabilmesi için matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekmektedir. Matriks veya eser elementten hangisinin uçuculuğu fazla ise ortamdan o uçurulur. Maddelerin uçuculuğu ise onun kimyasal özelliklerine bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent bağ sayısı attıkça uçuculuk da artmaktadır. Uçuculaştırma yöntemi genellikle metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojen, hidrojen ve oksijenle yaptıkları komplekslere uygulanır (Kendüzler, 2003).

1.3.5. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Bu yöntemde katı bir adsorban yardımıyla çözeltili içindeki analitin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi sağlanır. Katı faz özütleme yönteminde, sıvı ortamda bulunan analit, adsorban içeren bir kolon, kartuş veya disk içinden geçirilir. Tüm numune adsorban içinden geçtikten sonra, adsorbanda tutunmuş olan analit uygun bir geri alma çözeltilisi ile geri toplanır ve tayini yapılır (Saygı, 2010).

Katı faz özütleme yöntemi elli yıl önce uygulanmaya başlanmıştır. Günümüzde de etkili bir örnek hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuvarında kullanılmaktadır. Katı faz

özütleme yöntemi sadece sıvı örneklerle sınırlı olmayıp, gaz örneklerine de uygulanabilmektedir (Saygı, 2010).

Diğer zenginleştirme yöntemleriyle kıyaslandığında katı faz özütleme yöntemi, çeşitli üstünlükleri nedeniyle çokça tercih edilmektedir. Bu yöntemin üstünlükleri aşağıda açıklanmıştır.

- Analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçer ve tutunan türler bir organik çözücü veya başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızlı bir şekilde kolondan alınabilir.

- Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözeltisi olarak organik ve inorganik (çoğunlukla) çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisinin miktarı genelde 10 mL'yi aşmaz. Fazla organik çözücü kullanılmadığı için çevreyi kirletme riski azdır ve tayin edilecek tür organik çözücü tarafından kirletilmez.

- Bu yöntemde katı faz tekrar tekrar kullanılabilir.

- Katı faz özütleme yöntemiyle yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir.

- Katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile kolay kombine olabilir. Bu da on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylık ve üstünlük sağlar (Bitirmiş, 2015).

Katı faz özütleme yönteminde, adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile tutunma mekanizmaları gerçekleşebilir.

▪ **Adsorpsiyon ile tutunma**

Adsorpsiyon, sıvı örnek içindeki analitin, bir katı adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve bu şekilde yüzeydeki kuvvetler dengelenmiş olur (Van der Waals kuvvetleri). Böylece çözeltideki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu da meydana gelmiş olur. Adsorpsiyon işlemi üç şekilde gerçekleşebilir.

a) Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır.

b) Kimyasal adsorpsiyon: Katı yüzey ile fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır.

c) İyonik adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır.

- **Şelat oluşturma ile tutunma**

Bazı organik gruplar eser elementler ile şelat oluşturmaktadır. Bu gruplar; amin, azo, amid, nitril, karboksil, hidroksil, eter, karbonil, fosforil, tiyol, tiyokarbamat gruplarıdır.

- **İyon eşleşmesi ile tutunma**

Polar olmayan adsorban kullanıldığı zaman meydana gelir ve polar olmayan kısım adsorban maddenin polar olmayan kısmı ile etkileşirken polar olan kısım ile matriksteki bulunan iyonik türler arasında iyon eşleşmesi gerçekleşir.

- **İyon değiştirme ile tutunma**

İyon değişimi, adsorban maddelerin katyonik ve anyonik fonksiyonel grupları içerdiğinde meydana gelir. Genellikle sülfonik asit grubu içerenler katyon değiştirici, amin grubu içerenler ise anyon değiştirici olarak adlandırılır (Saygı, 2010).

Katı faz özütleme yöntemi genellikle üç şekilde uygulanır.

1.3.5.1. Çalkalama Tekniği

Analiti içeren çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra veya doğrudan uygun tekniklerle tayin edilir (Gülmez, 2010).

1.3.5.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği

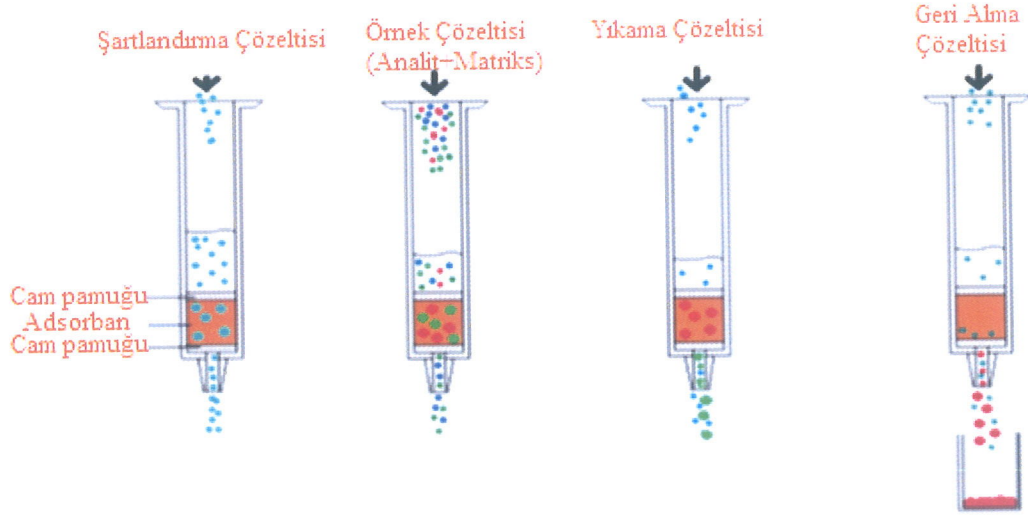
Örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir yarı geçirgen diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır (Yalçınkaya, 2010)

1.3.5.3. Kolon Tekniği

Bu teknikte genellikle 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu kolonlar kullanılır. Kolona, eser metalleri tutacak olan adsorban doldurulur. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce kolon, örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin geçirilmesi ile şartlandırılır. Daha sonra örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti

kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini uzaklaştırmalıdır. Son olarak katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, az miktardaki (5-10 mL) uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir (Çetinkaya, 2015).

Şekil 1.1’de kolon tekniğinde gerçekleştirilen dört adım gösterilmiştir.

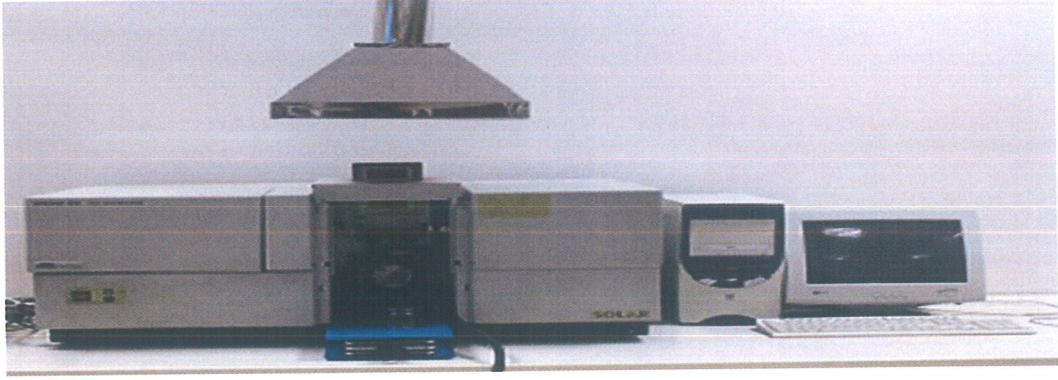


Şekil 1.1. Katı faz özütleme yönteminde gerçekleştirilen basamaklar (Çetinkaya, 2015).

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Günümüzde yaklaşık 70 kadar elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilmektedir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlemlenmiştir. Temel ilkeleri 19.yy’dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanması 1955 yılında Walsh ve Alkemade tarafından gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda atomik spektroskopisi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Ercan, 2008).

Atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemde, tutarlı ve güvenilir sonuçlar elde edilmesinde aletin mekanik, optik ve elektronik kısımları rol oynar. Şekil 1.2’de bir atomik absorpsiyon spektrofotometre gösterilmiştir.



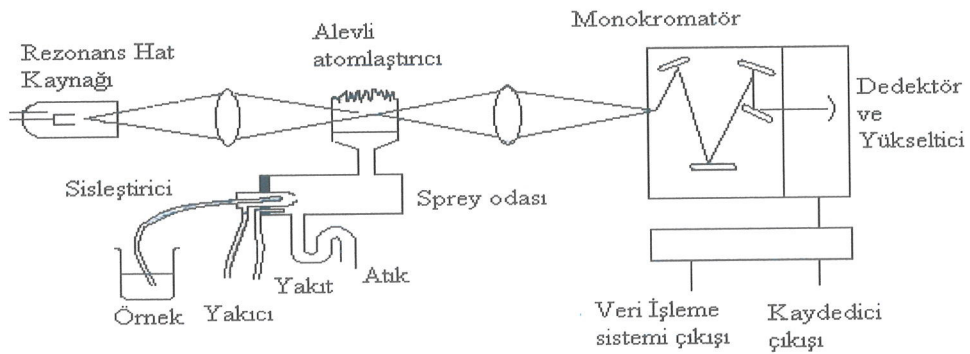
Şekil 1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS).

1.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması ilkesine dayanmaktadır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral, sonra buhar haline gelmesi gerekir. Daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi ile gerçekleşir (Ayhanöz, 2009).

Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi; esas olarak aşağıda gösterilen bileşenlerden meydana gelir (Şekil 1.3).

- İncelenen elementin dalga boyunu yayan bir ışın kaynağı,
- Örneğin atomlarına ayrıştırıldığı atomlaştırıcı,
- Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör,
- Işın şiddetinin ölçüldüğü dedektör,
- Kaydediciden (bilgisayar) oluşur.



Şekil 1.3. AAS'nin bileşenleri (Bitirmiş, 2015).

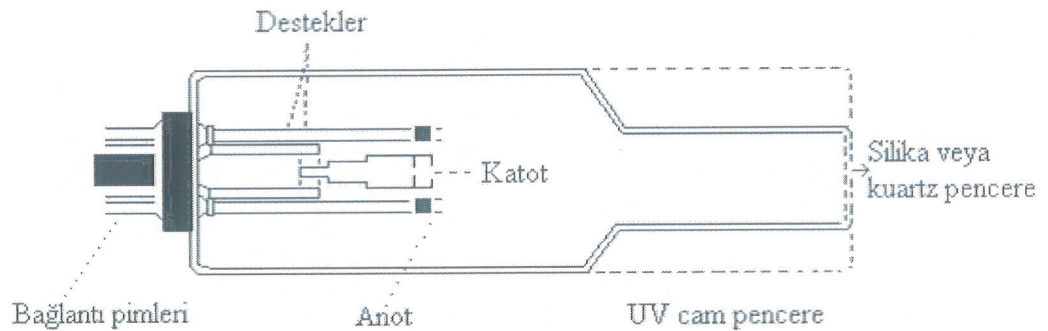
1.4.1.1. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon hatları çok dar (0,002-0,005 nm) olduğundan iyi bir absorbans elde edebilmek için daha dar emisyon hattı veren bir ışın kaynağının kullanılması gerekir. İlk başta, sürekli ışın kaynaklarının AAS için uygun olabileceği düşünülebilir. Çünkü sürekli ışın kaynakları geniş dalga boyunda hat oluşturur ve iyi bir monokromatör ile istenilen dalga boyunda çalışılabilir. Fakat absorpsiyon bantları çok dar olduğu için gelen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorbe edilebilir. Bu yüzden AAS'de sürekli ışın kaynağı yerine atomik hat kaynakları kullanılmaktadır (Skoog vd., 1997; Kartal, 2004).

AAS'de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), buhar boşalım lambaları, sürekli ışık kaynakları, yüksek ışımali lambalar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS' de daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

- **Oyuk Katot Lambaları (OKL)**

Bu lamba, titan, tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindirik şekilde analiz elementinden yapılmış katottan oluşur. Elementin cinsine bağlı olarak katot, elementin kendisi veya bir alaşımından yapılmış olabilir. Şekil 1.4'de OKL'nin şematik gösterimi verilmiştir.



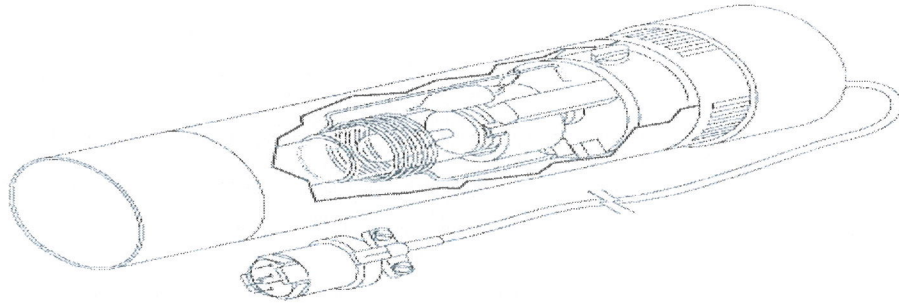
Şekil 1.4. OKL bileşenleri (Höl, 2005).

Lamba, argon veya neon gibi inert bir gazla doldurulmuştur. Katotla anot arasında belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru yönelir ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale geçer. Bu uyarılmış atomlar temel hale geçerken ise

katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır (Ergün, 2009).

- **Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)**

Bu lambalar As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına kıyasla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerinde bulunur. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır (Eşer, 2012). Şekil 1.5'de EDL'nin şekli verilmiştir.



Şekil 1.5. Elektrotsuz boşalım lambası (Ayhanöz, 2009).

1.4.1.2. Atomlaştırıcılar

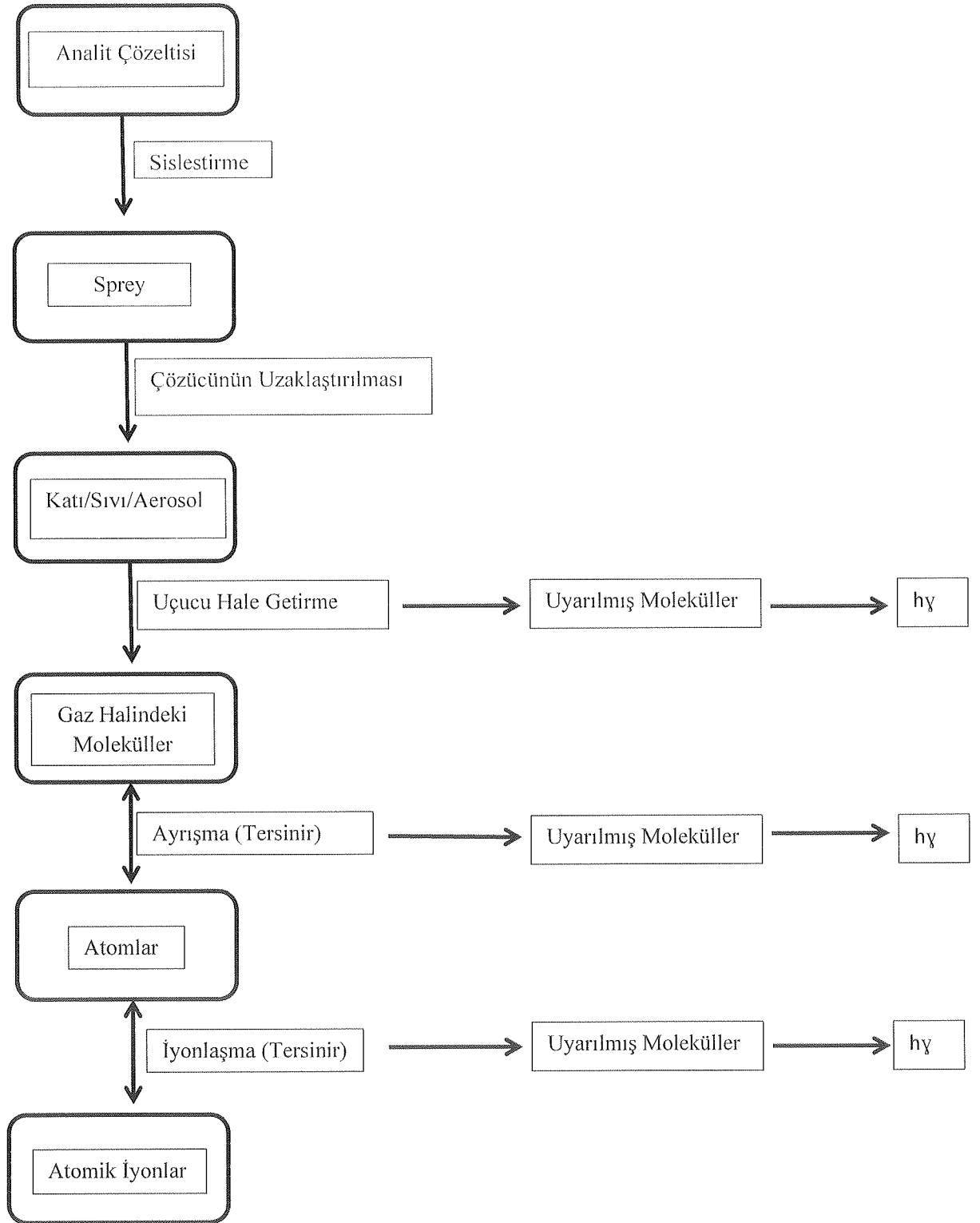
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS'de analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğu için AAS' en önemli bileşeni atomlaştırıcı olarak kabul edilir (Eşer, 2012).

Atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcı, alevsiz atomlaştırıcı, akkor boşalımli atomlaştırma, hidrür atomlaştırma ve soğuk-buhar atomlaştırma olmak üzere 5 gruba ayrılır.

- ❖ **Alevli Atomlaştırıcı**

Analiz elementi, alevde termal ve indirgenme etkileriyle atomlaşır. Alevli atomlaştırıcıda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya çözücünün uzaklaşması denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve

elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 1.6'da belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.



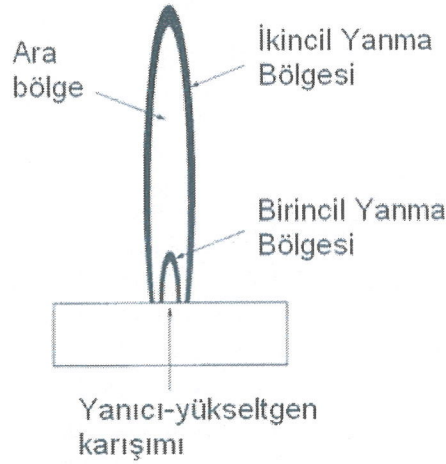
Şekil 1.6. AAS’de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları (Tanrıverdi, 2012).

Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. AAS’ de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı alev türlerinin özellikleri (Eylenoğlu, 2008).

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli AAS'de analizlerin kesin ve doğru yapılması için alev şartlarının doğru olarak ayarlanması gerekir. Alev başlığının genişliği ve yüksekliğine bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu sebeple tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltildeki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilmelidir. Şekil 1.7'de alevin profilleri gösterilmiştir. 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.



Şekil 1.7. Bir alevin bölgeleri (Özcan, 2010).

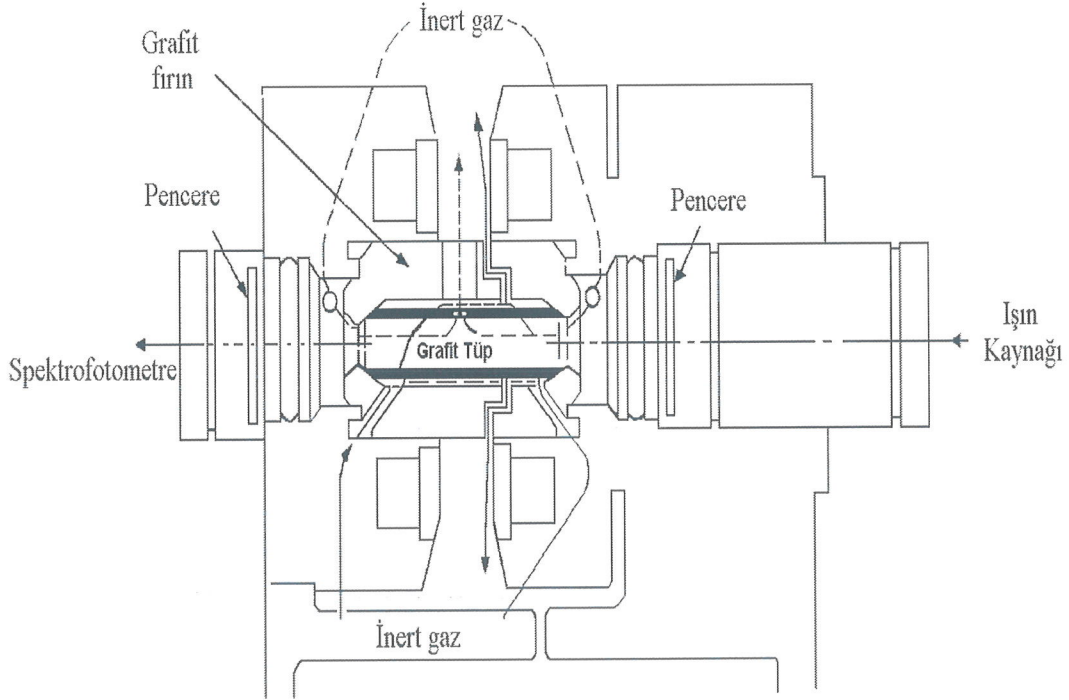
Alevi oluşturan gazların oranı da absorpsiyon ölçümlerinde büyük bir öneme sahiptir. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı

gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamının yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır (Çabuk, 2012; Bitirmiş, 2015).

❖ Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılara alevsiz atomlaştırıcı da denilmektedir. Alevli atomlaştırıcılarda örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa (10^{-4} s) olmasından kaynaklanan dezavantajları gidermek için 1970'li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanmıştır (Kendüzler, 2003).

Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Şekil 1.8'de grafit fırının şematik görünüşü gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü (Skoog vd. 2012).

Grafit yüksek saflıktadır. Fırına, 5–10 μ L örnek mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır:

1. Kurutma: Çözücü uçurulur ($100 - 110^{\circ}$ C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir ($200 - 700^{\circ}$ C).
3. Atomlaşma: Isı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur ($1800-2500^{\circ}$ C).

4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır (Ergün, 2009).

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı zor ve pahalıdır. Ayrıca daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Fakat alevsiz atomlaştırıcılarda analitler, daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir. Bunlara ilaveten aleve göre birçok üstünlüğe sahiptir. Bunlar;

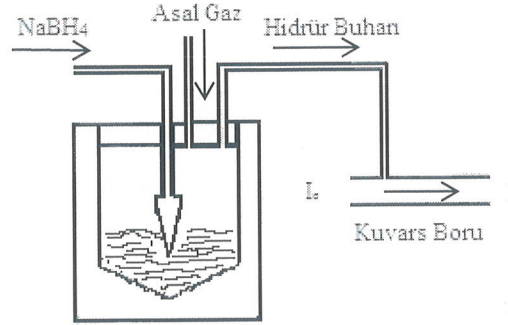
- a) Çok küçük örnek hacimleri (5,0–50,0 µL) ile çalışabilme imkânı sağlar.
- b) Viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir.
- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle duyarlık aleve oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde gerçekleştirmek mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile analizler gerçekleştirilebilir.
- e) Bu atomlaştırıcılarda, küçük bir kayıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.
- f) Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir (Ercan, 2008).

❖ Hidrür Oluşturmalı Atomlaştırıcılar

AAS'de, 4A, 5A ve 6A gruplarındaki arsenik, antimon, kalay, selenyum, tellür ve bizmut gibi elementlerin analiz hatları Vakum-UV bölgesinde bulunur. Ayrıca bu elementlerin buharlaşma noktaları düşük, oluşan oksitlerin ayrışma enerjilerinin ise büyük olması nedeniyle AAS'de tayini güçtür. Ama bu elementler kolay uçucu hidrojen bileşikleri (hidrürleri) oluşturabildikleri için bu yöntem geliştirilmiştir (Duran, 2000).

Hidrür yönteminde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile (NaBH₄, Zn) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve aleve ya da ısıtılmış kuvars tüpe gönderilir. Alevde girişimin fazla olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir (Skoog vd., 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. Hidrür oluşturmalı atomlaştırıcının şekli Şekil 1.9.'da gösterilmiştir. Bu türlerin oldukça toksik olmaları nedeniyle, düşük derişimlerin tayini oldukça önemlidir. Yapılan bu işlemle elementlerin gözlenebilme sınırı 10 ile 100 kat

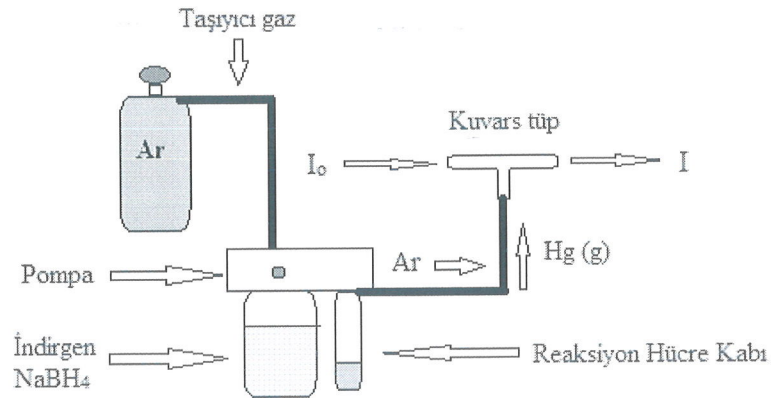
azaltılır. Alev ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır. N_2 kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitür oluşabilir. Ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir (Çabuk, 2012).



Şekil 1.9. Hidrür oluşturmali atomlaştırıcının şematik gösterimi (Özcan, 2010).

❖ Soğuk Buhar Yöntemi

Cıvanın (Hg) buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Bu sebepten Hg'nin gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi en önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemin şematik görünüşü Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Bu yöntemle çözeltilde bulunan Hg^{2+} asitli ortamda $SnCl_2$ veya $NaBH_4$ çözeltisi ile elemental cıvaya dönüşür ve oluşan elemental cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Bu yöntemle 1 $\mu g/L$ miktarındaki cıvayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matriks engelleri de ortadan kalkmış olur (Özcan, 2010).



Şekil 1.10. Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünüşü (Çabuk, 2012).

1.4.1.3. Monokromatör

Monokromatörün görevi; çalışan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Monokromatör, ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle, aynalardan ve bir çıkış yarığında oluşmaktadır. Burdaki giriş ve çıkış yarıkları ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Eğer geniş bir giriş yarığı kullanılırsa ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Böylece gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal daha kararlı, kesin ve düşük derişimleri ölçebilir (Özkaynak, 2014). AAS'de genellikle prizmalar veya optik ağ içeren düzenekler kullanılır.

1.4.1.4. Dedektör

Herhangi bir fiziksel değişimi elektrik enerjisine çeviren aletlere dedektör denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir (Eşer, 2012).

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 alaşımdır. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorpsiyonu, derişim vb. şekilde okunur (Kendüzler, 2003).

1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Analizin doğruluğunu bozan herşeye girişim denir. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- ✓ Kimyasal
- ✓ Fiziksel
- ✓ İyonlaşma
- ✓ Spektral

✓ Zemin girişimi olmak üzere beş gruba ayrılır (Duran, 2000).

1.4.2.1. Kimyasal Girişim

Kimyasal girişim, elementin kantitatif olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks adı verilir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlar tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girer ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Birincisinde zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve bu moleküller tam olarak ayrılmaz, ikincisinde ise serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile giderilebilir. Eğer bu yöntemler uygulanmak istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda ise inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için alevden kaynaklanan bazı kimyasal girişimler görülmez (Ergün, 2009).

1.4.2.2. Fiziksel Girişim

Deneyisel çalışmalarda kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda alev taşıyan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişiklik gösterir. Bu değişiklik, birim hacimde çözelti başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilemez. Bu tür girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu benzerlik örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi özütleme, iyon değiştirme, çöktürme gibi

yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilere benzeyen bir ortama alınabilir ve böylece fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden bir diğeri de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktır (Yalçınkaya, 2010).

1.4.2.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ölçülmesi gereken absorpsiyon değerinden daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Bu durum atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile engellenebilir. Fakat atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşmanın engellemesi için kullanılan diğeri bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



dengeye göre, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge sola kayar ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir (Ercan, 2008).

1.4.2.4. Spektral Girişim

Bu girişim, analizi yapılacak element hattının başka bir elementin hattı ile çakışması halinde ortaya çıkar. İki farklı nedenden dolayı bu girişim ortaya çıkabilir. Birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunu aynı anda dedektöre ulaştırır. Bu durumda beklenenden daha fazla sinyal gözlenir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Genel olarak spektral girişim gözleniyorsa, çalışılan elementin başka bir çalışma hattı seçilerek bu girişim engellenebilir (Yıldız ve Genç, 1993; Yılmaz, 2006; Bayburtlu, 2013).

1.4.2.5. Zemin Girişimleri

Elementlerin AAS'de analizlerinde ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması neticesinde meydana gelir. Bu girişimler pozitif sapmalara neden olarak yanlış analiz sonuçlarına yol açar. Absorpsiyon hücresindeki türlerin yaptığı ışıma, seçilen dalga boyu ile aynı ise negatif hataya sebep olur. Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorbans değerinden çıkartılmalıdır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde kullanılan üç yöntem, çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağın kullanılması ve Zeeman hat yarılmasına dayanan yöntemlerdir(Yıldız ve Genç 1993; Bayburtlu, 2013).

1.4.3. AAS Yöntemi ile Kantitatif Tayin

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplarlar. Spektroskopik tayinlerde bu dalga boylarından en şiddetli olan seçilir. Böylece küçük derişimlerdeki absorbans değerleri bile okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı ve absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayininde, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırılır. Bunun için katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanır. Örnek ve standartların absorbansları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS'de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem izlenir. Bunlar, kalibrasyon yöntemi ve standart ekleme yöntemidir.

1.4.3.1. Kalibrasyon Yöntemi

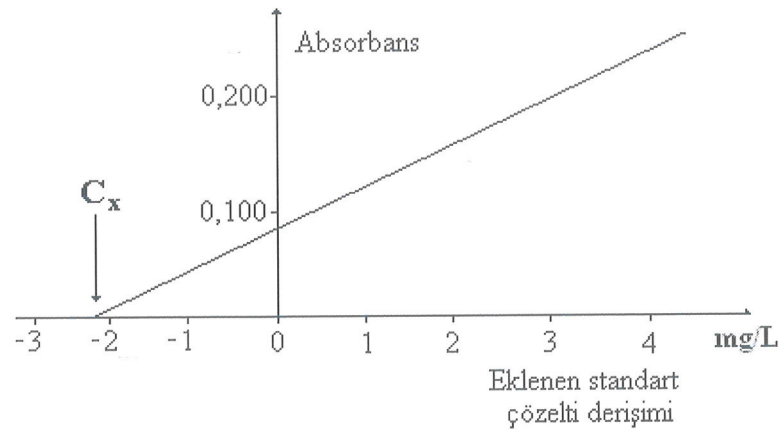
Teorik olarak Lambert-Beer yasasına göre absorbans, derişimle doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntemde, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerinde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin

derişimlerine karşılık absorbanlarının grafiği çizilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru elde edilir. Bu grafiğe “Kalibrasyon Eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorban değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbanları, kalibrasyon eğrisinde absorbanın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralıktadır. Örnek çözeltilerinin absorbanları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme işlemi yapılmalıdır. Bu yöntemin çok sayıda örnek çözeltilisine uygulanabilmesi yöntemin üstünlüğüdür.

1.4.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir analiz ortamında bulunduğu için, ortamdaki kaynaklanan girişim etkileri oluşabilir. Kalibrasyon çözeltileri ise, örnekle benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorun oluşturur. Böyle çözeltilerin analizinde standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise, artan miktarlarda kalibrasyon çözeltileri katılır her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorbanları okunur ve katılan elementin derişime karşı absorban grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorban eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelir (Şekil 1.11). Bu yöntemin dezavantajları, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzamasıdır.



Şekil 1.11. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneği (Yalçınkaya, 2010).

1.4.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

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

1.4.4.1. Duyarlık

Duyarlık, absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Atomik absorpsiyonda duyarlık, tayin elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'luk absorbans değerine karşılık gelen derişimdir. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

1.4.4.2. Doğruluk

Doğruluk, "gerçek" veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik çalışmalarda çeşitli hataların oluşabilmesi nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

1.4.4.3. Kesinlik

Kesinlik, elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler.

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (1.4.)$$

Burada;

\bar{x} : Tüm ölçümlerin ortalaması,

x_i : Her bir ölçümün sonucu,

N : Ölçüm sayısıdır.

1.4.4.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorban 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.

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma \quad (1.5.)$$

Burada;

m : Yöntemin duyarlılığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),

σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorban 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.

1.4.4.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansı ile ilgili son yıllarda önem kazanmış bir terimdir. Gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde (Eş. 1.5.) $k=10$ alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analitin derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır (Kendüzler, 2003).

1.4.5. Yarıkli Kuvars Boru (YKB)

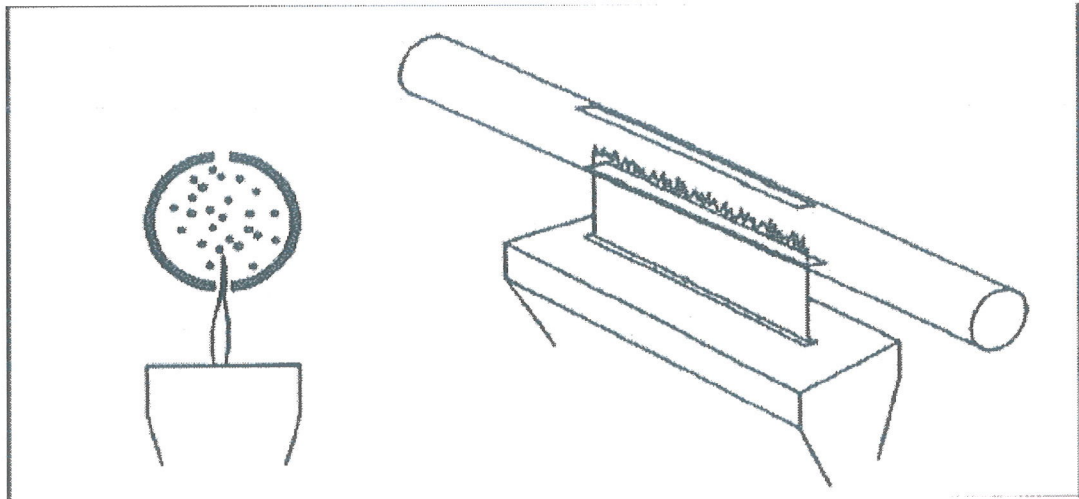
AAS'nin kullanılmaya başlandığı ilk günlerinden bu yana, iki önemli negatif etki araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Birincisi nebulizasyon etkinliğinin sadece % 1–10

aralığında olmasından dolayı örneğin büyük bir kısmı alev gazlarıyla seyrelmekte ve atomlaştırıcıya taşınmamaktadır. İkinci ise, ölçüm bölgesinde analit atomlarının kalma süresinin kısa olmasıdır. Bu eksiklikler, FAAS tekniğinin duyarlılığını sınırlar.

Grafit fırın, elektrotermal atomlaşma, soğuk buhar ve hidrür oluşturma gibi buhar oluşum teknikleri ile FAAS kıyaslandığında 100-1000 kat duyarlılık artışı sağlanır. Duyarlılık problemi yukarıda sözü geçen pek çok teknik kullanılarak çözümlenmesine rağmen, araştırmacıların alevli atomlaşma ile geliştirdiği yeni duyarlı sistemler diğer atomlaşma teknikleri ile kıyaslandığında oldukça basit ve kolay tekniklerdir. Bu sistemlerin çoğu analit atomlarının ışın yolunda daha uzun kalmasını sağlamak için tasarlanmıştır (Ataman, 2008; Şık, 2011).

YKB, duyarlılığı arttırmak için kullanılan tekniklerin başında gelir. Bu teknik ilk olarak Watling tarafından atomik absorpsiyon analizlerinde analitik duyarlılığı arttırmak amacıyla tanımlanmıştır. Cd, Pb, Co, Zn, Ag, Mn, Bi, Hg, As, Se, Sb ve Te gibi uçucu elementlerin bu metot yardımıyla duyarlılığı 2-5 kat arasında artış göstermiştir. Bu yöntemde, yarıklı kuvars boru, metal bir desteğe bağlanır ve oyuk katot lambasından çıkan ışın demeti kuvars tüpün içinden geçecek şekilde hava-asetilen alevinin üzerine yerleştirilir. Tüp iki yarığa sahiptir. İlki büyük olan yarıktır. Bu yarık alevin tüp içerisine girmesini sağlar. İkinci yarık küçük olan yarıktır. Bu yarıkta alevin tüpü terk etmesini sağlar. Bu yarıklar arasındaki açı 120° ya da 180° olabilir. (Watling, 1978; Bakırdere vd., 2011).

Yarıklı kuvars boru, Şekil 1.12'de verilmiştir.



Şekil 1.12. 180° açılı kuvars borunun şekli (Bitirmiş, 2015).

Bu metotta duyarlık artışı, ölçüm alanındaki analit atomlarının alıkonma sürelerinin artmasıyla doğru orantılı ışın yolundaki analit atomlarının yoğunluğunun artması sonucuyla oluşur. Ayrıca bu yöntemde YKB, havadan alevi ayırdığı için tüp içindeki kimyasal ortam daha sabit olur. Sonuç olarak duyarlık artar. Ayrıca diğer alev metotları ile karşılaştırıldığında, ucuz ve daha kolaydır. Dezavantajı ise sadece uçucu elementler için kullanılabilmesidir (Watling, 1978; Karababa, 2011).

1.5.Kullanılan Yöntemlerle İlgili Önceki Çalışmalar

Geliştirilen yöntemde iki farklı zenginleştirme basamağı kullanılmıştır. Bunlardan ilki katı faz özütme yöntemi, ikincisi ise YKB-FAAS yöntemidir. Aşağıda bu yöntemler kullanılarak yapılan önceki çalışmalara örnekler verilmiştir.

1.5.1. Katı Faz Özütme Yöntemi ile Cu Tayini İçin Yapılan Bazı Çalışmalar

Kendüzler ve Türker, Amborsorb 572 kolonunda 1-nitroso-2-naftol-3,6-disülfonik asit şelatını kullanılarak eser miktardaki bakırın tayini için atomik absorpsiyon spektrometrik metot geliştirmişlerdir. Bu şelat pH=1-8 aralığında adsorban üzerinde adsorbe olmaktadır. Bakır şelatı 5 mL 0,1 M potasyum siyanür ile geri kazanılmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Önerilen yöntemin seçiciliği de değerlendirilmiştir. Yüksek zenginleştirme faktörü (200) elde edilmiştir. Bakırın gözlenebilme sınırı ise 0,34 µg/L'dir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelerle kontrol edilmiş ve değerler birbirine yakın çıkmıştır. Bu yöntem çay örnekleri, alüminyum folyo ve sulardaki (musluk, nehir ve termal suları) bakır tayininde uygulanmıştır (Kendüzler ve Türker, 2003).

Ghaedi vd., eser miktardaki Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayininden önce metalleri ayırmak ve zenginleştirmek için bir katı faz ekstraksiyonu metodu geliştirmişlerdir. Sulu çözeltiler, modifiye aktif karbon üzerinden geçirilmiş ve Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının tutunması sağlanmıştır. Analitlerin geri kazanımı, alkali, toprak alkali ve bazı metal iyonlarının girişim etkileri olmaksızın pH=5'de 500 mg katı fazda %95'den fazla olmuştur. Zenginleştirme faktörü ise 330'dur. Gözlenebilme sınırları, Cu(II) için 0,50 µg/L, Ni(II) için 0,75 µg/L ve Co(II) için 0,80 µg/L olarak bulunmuştur. Sunulan yöntem, toprak ve kan örnekleri, sebze, musluk, nehir ve deniz sularındaki analitlerin tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. (Ghaedi vd., 2007).

Yang vd., Ni(II), Ag(I), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) ve Cr(III), sorbent olarak MCI GEL CHP 20Y kullanarak katı faz özütme tekniğiyle zenginleştirdikten sonra

tainlerini grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 300 olarak bulunmuştur. Alkali, toprak alkali ve bazı metal iyonlarının girişim etkisi olmadan 1 g reçine ile pH=8'de %95'den fazla geri kazanımı sağlanmıştır. Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile saptanan gerçek örneklerde gözlenebilme sınırları, Cr(III) için 1,4 ng/L, Ni(II) için 1,0 ng/L, Ag(I) için 0,85 ng/L, Co(II) için 1,2 ng/ L, Cu(II) için 1,0 ng/L, Cd(II) 1,2 ng/L ve Pb(II) için 1,3 ng/L'dır. Yöntemin doğrulanması sertifikalı standart referans malzemelerin analizi ile yapılmış ve sunulan yöntem, biyolojik, su ve toprak numunelerinde analitlerin belirlenmesi uygulanmıştır (Yang vd., 2009).

Soylak ve Ercan, Cu(II)'nin alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayinden önce çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNTs) üzerinde ayrılması-zenginleştirilmesi için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi araştırmışlardır. Adsorpsiyon pH=7'de MWNTs kolonu üzerinde nicel olarak elde edilmiştir, daha sonra kolon üzerinde tutulan Cu(II) , kantitatif olarak 2 mol/L HNO₃ ile geri toplanmıştır. Çözeltinin pH'sı, elüent türü, örnek hacmi, elüentin akış hızı, matriks iyonları da dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 60 olarak bulunmuştur. Cu(II) için gözlenebilme sınırı 1,46 µg/L olarak bulunmuştur. Metot çevresel örneklerde Cu(II) tayini için uygulanmış ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir (Soylak ve Ercan, 2009).

Ghaedi vd., eser metal iyonlarının aynı anda zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem tarif etmişlerdir. Yöntem, modifiye Amberlite XAD-16 üzerinde Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna dayanır. Analitler aseton içindeki 3mol/L 6 mL HCl ile geri toplandıktan sonra atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin edilmiştir. pH, ligand miktarı ve katı faz bileşeni, elüent çözeltisinin koşulları ve örnek hacmi gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ayırma ve tayinde girişim etkisi görülmemiştir. Zenginleştirme faktörü 208'dir. (Ghaedi vd., 2009).

Pereira vd., silika jel yüzeyini 4-amino-2-merkaptopirimidin(AMP) ile modifiye etmişlerdir. İşlevselleştirilmiş silika, sulu ortamlardaki Cu(II) iyonlarının tutunmasında kullanılmıştır. Zenginleştirme sisteminde 5 mg Si-AMP modifiye malzemesi kullanıldığında 20 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Önerilen yöntem, Parana Nehrinde tatlı su numunesinde, Cu(II) zenginleştirilmesi ve tayininde kullanılmış ve standart referans madde (1643e) ile karşılaştırmalı analizler gerçekleştirilerek sonuçlar doğrulanmıştır. (Pereira vd., 2010).

Chamjangali vd., Cu(II)'nin alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayininde Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için basit ve hassas bir katı faz ekstraksiyonu rapor

etmişlerdir. Bu yöntem, yeni katı faz ekstraksiyon adsorbantı, 1-fenil-1, 2-propandion-2-oksime tiyosemikarbazonu (PPDOT) ile modifiye edilmiş klorometil polistiren klorometilat polistiren ile dolu minikolonda pH=5'de bakırın tutunmasına dayanır. Tutunan Cu(II) iyonları 1 mol/L HNO₃ ile geri kazanıldıktan sonra direkt FAAS ile tayin edilmiştir. Değişik parametreler, Cu(II)'nin kantitatif zenginleştirilmesi ve tayini için incelenmiştir. Optimize edilmiş şartlarda, 10 mL örnek çözeltisinin zenginleştirilmesi için, doğrusal kalibrasyon grafiği Cu(II)'nin 3,00–120,0 µg/L derişim aralığında elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,56 µg/L, tayin sınırı 2,0 µg/L ve zenginleştirme faktörü 41'dir. 20 µg/L Cu(II) için bağıl standart sapma (n=6) %2'dir. Bu metot, su, toprak ve gıda numunelerindeki eser miktardaki Cu(II) iyonlarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanabilmiştir (Chamjangali vd., 2011).

Tokalioğlu ve Gürbüz, alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile çeşitli gıda örneklerindeki Cu(II) ve Fe(III) tayini için katı N-benzoil-N-fenilhidroksilamin şelatlama ajanı ve Amberlite XAD-1180 adsorbant olarak kullanılarak faz özütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Numuneler, nitrik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak parçalanmıştır. Cu(II) derişimi tahıllarda 1,01 – 5,81µg/g, sebzelerde 0,40 – 9,67 µg/g, meyvelerde ise 0,37- 0,70 µg/g olarak bulunmuştur. Bulunan Fe(III) ve Cu(II) derişimleri dünyada yapılan diğer çalışmalarla kıyaslanmıştır (Tokalıoğlu ve Gürbüz, 2010).

Wadhwa vd., yeni adsorbant olan polihidroksibutirat-b-polyetilenglikolu, alevli atomik absorpsiyon spektrometrede tayinden önce Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanmışlardır. pH, adsorbant miktarı, akış hızı ve örnek hacmi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 50'dir, Cu(II)'nin gözlenebilme sınırı 0,32 µg/L ve Pb(II) için 1,82 µg/L olarak belirlenmiştir. Geri kazanma değeri %95'in üzerinde olmuştur. Bağıl standart sapma %6'dan daha azdır. Bu yöntem başarılı bir şekilde su ve yiyecek örneklerinde bakır ve kurşun analizi için uygulanmıştır (Wadhwa vd., 2014).

Mashhadizadeh vd., Bis-(3-metoksisalisilaldehit) -1,6-diaminohegzan ile modifiye oktadesil bağı silika membran diskleri kullanılarak sulu örneklerdeki eser miktardaki Cu (II) iyonlarının ekstraksiyonu ve alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayini için basit, seçici ve güvenilir bir yöntem sunmuştur. Ekstraksiyon etkinliği, pH etkisi, akış hızları, ligant miktarı, elüent miktarı ve türü araştırılmıştır. Cu(II) iyonları için önerilen metodun doğrusal aralığı 1,0(±0,2)-150(±2) µg/L derişim aralığında bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. Cu(II) iyonlarının geri kazanımına etki

eden çeşitli katyonik girişimlerin etkileri üzerine çalışılmıştır. Bu yöntem, farklı sentetik, alaşımlar ve biyolojik numunelerden Cu(II)'nin geri kazanımı için kullanılmıştır (Mashhadizadeh vd., 2008).

Ghaedi vd., bu çalışma eser miktardaki Cu(II), Fe(III), Zn(II) iyonlarının bis(2-hidroksi)-2,2-dimetil-1, 3-propanediimine (BHAPDMPDI) ile modifiye Duolite XAD 761 üzerinde zenginleştirilmesi için katı faz özütleme yöntemi önermişlerdir. Metal iyonlarının ve önerilen ligand arasındaki kompleksleşme, potansiyometrik olarak araştırılmıştır. Kompleks metal iyonlarını etkili bir şekilde 4 mol/L 6 mL aseton içinde nitrik asit kullanılarak elüe edilmiştir. Metal iyonlarının geri kazanma üzerine pH, ligant ve katı fazın miktarı, elüent koşulları ve numune hacmi de dahil olmak üzere analitik parametrelerin etkileri optimize edilmiştir. Sunulan bu yöntemi bazı gerçek örneklerdeki bu iyonların yüksek geri kazanma (>% 95) ve düşük bağıl standart sapma (RDS <% 5) ile başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Ghaedi vd., 2013).

Karadaş vd., Amberlite XAD-4 reçinesini 2,6-piridindikarboksaldehit ile işlevselleştirmiş ve Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) ve Mn(II)'nin zenginleştirilmesinde kullanmış ve tayin ise atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reçine üzerinde tutunan metal iyonları 1 mol/L HNO₃ çözeltisi ile toplanmış ve alevli atomik absorpsiyon sisteminin nebulizer sistemine direkt gönderilmiştir. Gözlenebilme sınırları, Cd(II) için 0,13 µg/L, Cu(II) için 0,29 µg/L, Mn(II) için 0,23 µg/L, Co(II) için 0,58 µg/L ve Pb(II) için 2,19 µg/L bulunmuştur. Zenginleştirme faktörleri Co(II) için 23,6 ve Mn(II) için 28,6'dır. Önerilen yöntem doğal su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Karadaş vd., 2013).

Mashhadizadeh vd., bazı gıda örneklerindeki eser miktardaki Ag(I), Cd(II), Cu(II), Hg(II) ve Pb(II)'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için 3-(trimetoksi)-1-propantiol kaplı Fe₃O₄ nanopartikülleri ve etilen glikol bis-merkaptasetat ile modifiye ederek yeni bir adsorban olarak katı faz özütleme için kullanmışlardır. SEM, X-ışını kırınımı ve FT-IR adsorbanı karakterize etmek için kullanılmıştır. Metal iyonları (cıva hariç) ICP-OES kullanılarak tayin edilmiş ve cıva iyonlarında ise CV-AAS kullanılmıştır. Tutunma ve geri kazanıma etki eden çeşitli faktörler araştırılmıştır. 1 mL 1 mol/L HNO₃ ve % 5'lik tıyoüre elüent olarak kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları Cu(II) için 0,07 ng/mL, Cd(II) için 0,06 ng/mL, Cu(II) için 0,09 ng/mL, Hg(II) için 0,01 ng/mL ve Pb(II) için 0,08 ng/mL olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörleri ise Cu(II) için 240, Cd(II) için 294, Cu(II) için 297, Hg(II) için 291 ve Pb(II) için 236 olarak bulunmuştur. Bu yöntem, pirinç, ton balığı ve çay örneklerine uygulanmıştır (Mashhadizadeh vd., 2014).

Duran vd., alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayinden önce, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sodyum dietilditiokarbamat (Na-DDTC) ile kompleks oluşumuna dayanarak zenginleştirilmesinde katı faz özümleme maddesi olarak Amberlite XAD-2010 reçine ile dolu bir kolon kullanılarak, yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Reçine üzerindeki metal kompleksi aseton içindeki 1 mol/L HNO₃ ile toplanmıştır. Metal iyonlarının zenginleştirilmesinde, pH, Na-DDTC miktarı, elüent türü, örnek hacmi ve akış hızı, yabancı iyonlar gibi analitik koşulların etkisi araştırılmıştır. LOD 0,08–0,26 µg/L aralığında bulunmuştur. Yöntem üç sertifikalı referans maddenin analizi ile doğrulanmıştır. Bu yöntem bazı çevresel örneklerde eser elementlerin tespiti için uygulanmıştır (Duran vd., 2007).

Ghaedi vd., gerçek örneklerdeki Cu(II), Zn(II) ve Mn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonundan sonra FAAS'de tayini için basit ve seçici bir metot önermişlerdir. Metot temel olarak pH=5'de 3 - ((2,6-diklorofenil) (1 H-indol-3-il) metil)-1H-indol (DCPIMI) ile modifiye Amberlite XAD-16 üzerinde metal iyonların tutunmasına dayanır. Ligant ile kompleksleştirilen katı faz üzerinde tutunan metal iyonları aseton içinde bulunan 6 mL 4 mol/L HNO₃ ile toplanmıştır. Tutunma ve metal iyonların elüsyonu için, örnek çözeltisi elüentin akış hızı, ligant derişimi ve yüzey aktif madde miktarı ve elüsyon çözeltisinin etkileri araştırılmıştır. Katı fazdan 1350 mL örnek gönderildiğinde 225 zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırları Cu(II) için 1,9 ng/mL, Zn(II) 1,5 ng/mL ve Mn(II) 2,6 ng/mL olarak bulunmuştur (Ghaedi vd., 2010).

Marahel vd., çevre örneklerde eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi için bir yöntem rapor etmişlerdir. Önerilen metot modifiye Duolite XAD 761 üzerinde Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Tutunan metal kompleksleri 4 mol/L nitrik asit 6 mL kullanılarak geri kazanılmıştır. Ligant ve katı fazın miktarı, pH, elüent çözeltisini belirlenmesi, analitin geri kazanımına etki eden matriks iyonların etkisi incelenmiştir. Analitin geri kazanımı genellikle % 94'den daha yüksektir ve RSD %1,5 – 2,2 arasındadır (Marahel vd., 2011).

Yıldız vd., doğal su ve gıda örneklerinde Cu(II), Pb(II) ve Fe(III)'ün belirlenmesi için yeni bir katı faz özütleme prosedürü sunmuşlardır. 1-feniltiosemikarbazid (1-PTSC) ligantı ve adsorban olarak Dowex Optipore L-493 reçinesi küçük bir kromatografik kolonda kullanılmıştır. Elüent, pH, adsorban miktarı, örnek hacmi gibi analit iyonlarının geri kazanımına etki eden çeşitli analitik şartlar araştırılmıştır. Analit iyonlarının geri kazanımı %95'den daha yüksektir. Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Analit iyonlarının geri kazanımına bazı

alkali, alkali toprak ve geçiş metallerinin etkileri de incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 62,5'tir. Gözlenebilme sınırı, Cu(II) için 0,64 µg/L, Pb(II) için 0,55 µg /L ve Fe(III) için ise 0,82 µg /L'dir. Bağlı standart sapmanın % 6'dan daha düşük olduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans malzemesi (GBW 07605 Çay) ile teyit edilmiştir. Yöntem, su, peynir, ekmek, bebek maması, pekmez, bal, süt ve kırmızı şarap örneklerine mikrodalgada çözüldükten sonra Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) tayininde uygulanmıştır (Yıldız vd., 2011).

Vellaichamy ve Palanivelu, doğal su örneklerinde bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) iyonlarının tespiti için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem, di-(2- etil heksil fosforik asit) (D2EHPA) ve tri-oktil fosfin oksit (TOPO) ile doyurulmuş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs)'de Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyona dayanmaktadır. Sulu çözeltinin pH'sı, adsorban miktarı, örnek ve elüentin akış hızı, matriks etkisi ve D2EHPA-TOPO derişimi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Geri kazanma çözeltisi 2 mol/L HNO₃' tür. Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Cu(II), ni(II) ve Zn(II)'nin maksimum adsorpsiyonu 500 mg MWCNTs ile pH= 5,0 'da olduğunda gözlemlenmiştir. Gözlenebilme sınırları, bakır için 50 µg/L, nikel için 40 µg/L, çinko için ise 60 µg/L olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ise 25'tir. MWCNTs-D2EHPA-TOPO'da adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 4,90 mg/L, Ni(II) için 4,78 mg/L ve Zn(II) için 4,82 mg/L bulunmuştur. Geliştirilen yöntem elektro kaplama atık su ve gerçek su numunelerine uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Vellaichamy ve Palanivelu, 2011).

Xiang vd., kimyasal olarak sitrik asit ile modifiye edilmiş soya kabuğunu, gıda örneklerindeki eser miktarda bulunan Cu(II)'nin FAAS ile tayininde katı faz özütleme adsorbanı olarak kullanmışlardır. Analit iyonlarının geri kazanımına etki eden pH, örnek akış hızı ve hacmi, elüentin akış hızı ve hacmi ve girişim etkisi incelenmiştir. Cu(II) modifiye soya kabuğunda pH=8 adsorbe olmuştur ve elüent 2 mL 1 M HCl'dir. Optimizasyon koşullarında, Cu(II) için modifiye edilmiş soya kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi 18 mg/g bulunmuştur. Önerilen metodun saptama limiti 0,8 ng/mL ve zenginleştirme faktörü ise 18'dir. Bulunan analitik sonuçlar sertifikalı referans çay örnekleriyle uyumludur (GBW07605). Önerilen yöntem kuru tatlı patates, göl suyu ve süt tozu örneklerinde %91 ve %109,6 geri kazanımla başarıyla uygulanmıştır (Xiang vd., 2010).

Özcan vd., Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II)'nin kolonda zenginleştirme için çok duvarlı karbon nanotüpler kullanmıştır. Karbon nanatüp üzerinde adsorpsiyon pH 9,0' da

kantitatif elde edilmiş, daha sonra kolon üzerinde tutunan analit nicel olarak aseton içinde 1 mol/L HNO₃ ile geri kazanılmıştır. Çözeltinin pH, eluent tipi, örnek hacmi, eluent akış hızları, matriks iyonları vb. analitik parametre etkileri sunulan yöntemin optimizasyonu için incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 20 olarak hesaplanmıştır. Sunulan yöntemin doğruluğu TMDA 54,4 kuvvetlendirilmiş göl suyu ve HR-1 ırmak tortusu sertifikalı referans maddelerin analizi ile kontrol edilmiştir. Yöntem çevresel örneklere analit iyonlarının tayini için uygulanmıştır (Özcan vd., 2010).

Jamshidi vd., eser miktardaki Cr(III), Cu(II), Zn(II), ve Ni(II) metal iyonlarının zenginleştirilmesinde sodyum dodesil sülfat ile 2-hidroksi-3-((1-H-indol 3-il) fenil) metil 1-indol (2-HIYPMI) modifiye edilerek, seçici hassas ve verimli bir metot rapor etmişlerdir. Çözeltinin pH, elüent tipi, örnek hacmi, elüent akış hızları, matriks iyonları vb. analitik parametre etkileri incelenmiştir. Metot başarıyla bazı gerçek örneklerdeki Cr(III), Cu(II), Zn(II), ve Ni(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır (Jamshid vd., 2011).

Escudero vd., farklı su örneklerindeki Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için katı faz özütleme yöntemini kullanmış ve Cu(II)'nin tayini İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. pH=8'de etil vinil asetat dolu mini kolonda Cu(II) tutunmuştur. Zenginleştirme faktörü 54, gözlenebilme sınırı ise 0,26 µg/L'dir (Escudero vd., 2010).

Duran vd., Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak katı faz özütleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. En yüksek geri kazanımın elde edilebilmesi için pH, eluent tipi, örnek hacmi, eluent akış hızları, matriks iyonları vb. parametreler optimize edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 54, gözlenebilme sınırı 1,64-5,68 µg/L arasında bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çevresel örneklere başarıyla uygulanmıştır (Duran vd., 2009).

Yılmaz vd., Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için 5-metil-2-tiozilmetaklamit (MTMAAm) adsorbanını kullanmışlardır. Polimer üzerinde tutunan Cu(II) iyonları 10 mL HNO₃ ile geri alınmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Çalışmada çeşitli optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. pH=5-6,5 arasında polimer Cu(II) iyonları için seçicidir. Gözlenebilme sınırı 0,9 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli çevre örneklerine ve iki farklı standart referans maddeye başarıyla uygulanmıştır (Yılmaz vd., 2013).

Alba vd., poli(stiren-divinilbenzen) membran disks ile doğal su örneklerindeki Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için basit bir metot önermişlerdir. Tutunan iyonlar 1 M 10 mL HNO₃ ile geri alınmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırı ise 4 ng/L olarak bulunmuştur (Alba vd., 2012).

1.5.2. YKB ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Tanrıverdi yaptığı çalışmada, kurşunun FAAS yöntemi ile tayininde YKB kullanılarak duyarlı bir yöntem geliştirmiştir. Bu amaçla YKB üç farklı şekilde kullanılmıştır. İlki, kurşun atomlarını ölçüm bölgesinde kalma süresini artırmayı amaçlamış; yaklaşık 11 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisinde, kurşunu YKB'nin yüzeyinde toplandıktan sonra ortama metil izobütillketon (MIBK) püskürterek atomlaşmayı hızlandırmıştır. Üçüncüsünde YKB'nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. En fazla duyarlılık artışı bu yöntemle olmuştur. Bu yöntemde, Mo kaplı YKB kullanılmıştır. Sistemin doğruluğu 1643 National-Institute of Standard & Technology standart referans maddesi ile kontrol edilmiştir. Uygulama olarak Diyarbakır ilindeki marketlerde satılan ticari amaçlı içme sularının analizi yapılmıştır (Tanrıverdi, 2012).

Karababa yaptığı çalışmada, Pb, Cd, alevli AAS, YKB-FAAS ve FAAS'de YKB-atom tuzağı metodu olmak üzere üç farklı yöntemle tayin edilmiştir. YKB'li alevli AAS kullanılarak, Cd için duyarlılık geleneksel alevli AAS'ye göre 22 kat artırılmıştır. Alevli AAS'de YKB-atom tuzağı metodu kullanıldığında ise duyarlılık geleneksel alevli AAS'ye göre yaklaşık olarak 1467 kat artırılmıştır. Pb için ise, YKB'li alevli AAS kullanılarak duyarlılık geleneksel alevli AAS'ye göre 11 kat artırılmıştır. Alevli AAS'de YKB-atom tuzağı metodu kullanıldığında ise duyarlılık geleneksel alevli AAS'ye göre yaklaşık olarak 658 kat artırılmıştır. Alevli AAS' de YKB-atom tuzağı metodu ile Cd için tayin sınırı (LOD) 0,075 ng/L, Pb için ise 1,265 ng/L bulunmuştur. Pb ve Cd için alevli AAS'de YKB-atom tuzağı metodunda sistemin doğruluğunu kanıtlamak için, standart referans madde olarak "Community Bureau of Reference, Belgium" enstitüsünden sağlanan BCR 146R – endüstriyel kaynaklı atık su çamuru örneği kullanılmıştır (Karababa, 2011).

Şık yaptığı çalışmanın ilk aşamasında, YKB-FAAS tekniği ile FAAS'ye göre Sb ve Se için sırasıyla 2,2 ve 3,65 kat duyarlılık artışı sağlamış olup, tekniğin karakteristik derişimi C_0 ; Sb için 3.9×10^2 ng/mL, Se için 2.9×10^2 ng/mL olarak bulmuştur. İkinci aşamada selenyum ve antimon tayini için YKB atom tuzak, AT, olarak önderiştirme amaçlı kullanılmıştır. Bu teknik ile selenyum tayini için duyarlılıkta bir artış sağlanamamıştır. YKB-AT-AAS ile antimon için tayin sınırı 3,85 ng/mL olarak bulunurken, FAAS tekniğine göre YKB-AT- AAS metodu 369 kat duyarlılık artışı sağlamıştır. Bu sonuç için 25 mL analit çözeltisi ve 6,25 mL/min çözelti emiş hızı kullanılmıştır. Antimon için YKB-AT-AAAS tekniği başarılı olduktan sonra, bu teknik balata örneğinde antimon tayini için uygulanmıştır. Uygulama sonucunda balata örneklerinde antimonun $\mu\text{g/g}$ düzeyinde

olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında yeni bir metot uygulanmıştır; bu aşamada YKB'nin iç yüzeyi uçuculuğu az bir metalle kaplanmıştır. Kaplama amacıyla farklı materyaller denenmiş olup hem selenyum hem antimon için duyarlılıkta bir artış sağlanamamıştır (Şık, 2011).

Osmanbaşıoğlu yaptığı çalışmada, YKB kullanılarak tayin yaparken üç farklı modül üzerinde çalışmıştır. İlk olarak, Te atomlarının ölçüm yapılan bölgedeki kalma süresini artırmaya yönelik sadece YKB kullanılarak ölçümler yapılmış olup bunun sonucunda hem Te (VI) hem de Te (IV) için 3,2 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkinci olarak, YKB'nin Te ön-zenginleştirilmelerinde kullanılmasına yönelik olarak düşük yakıtlı aleve gönderilen analit YKB'nin iç yüzeyinde belli bir süre biriktirilmiştir. Daha sonra, aleve düşük hacimde (10-50 µL) metil etil keton (MEK) gibi organik çözücü püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit türleri buharlaşıp hızla atomlaşmaktadır. Bu tuzaklama yönteminde, 5 dakikalık toplama süresi ve 6 mL/min analit çekiş hızında Te (VI) için 143 kat, Te (IV) için ise 142 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise, ikinci uygulamadan farklı olarak YKB'nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmış ve en yüksek duyarlılık artışı, Tantalum (Ta) kaplı YKB kullanılması sonucunda Te (VI) için 252 kat ve Te (IV) için ise 246 kat olarak hesaplanmıştır. Duyarlılık artışları alevli AAS'de elde edilen sinyallere göre hesaplanmıştır. Teluryum ile yapılan kalibrasyon çalışmalarında hem Te (IV) hem de Te (VI) için ayrı değerler hesaplanmıştır (Osmanbaşıoğlu, 2011).

Demirtaş yaptığı çalışmada, Pb'nin FAAS yöntemi ile tayininde YKB kullanarak duyarlı bir analitik metot geliştirilmiştir. Yarıklar arasındaki açının 120° ve 180° olduğu durumlarda YKB sonuçları kıyaslanmıştır. YKB'nin üç farklı modü kullanılmıştır; bunlardan ilki analit atomlarının ölçüm bölgesindeki kalma süresini artırma amaçlıdır; 3 kat duyarlılık artışı gözlemlenmiştir. İkincisinde, YKB kurşunun önzenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Bu çeşit tuzaklama yöntemi ile AAS ye göre, 5 dakikalık toplama süresi ve düşük örnek çekiş hızında (3,9 mL/min) 574 kat, yüksek örnek çekiş hızında (7,4 mL/min) 1320 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise YKB'nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. En fazla duyarlılık artışı, 1650 kat olarak, Ta kaplı YKB ile elde edilmiştir. Ayrıca, bazı elementlerin ve anyonların Ta kaplı-YKB-AT-FAAS metodu kullanıldığında Pb sinyali üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın son basamağı yüzey çalışmalarını içermektedir. Kuvars ve Ta yüzeyinde tuzaklanan kurşunun yükseltgenme basamağı ve Ta elementinin kuvars yüzey üzerindeki yükseltgenme basamağı X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisinden yararlanılarak bulunmuştur (Demirtaş, 2009).

Karaman yaptığı çalışmada, gümüş tayini için YKB yardımıyla duyarlı, kolay ve ekonomik bir teknik geliştirmeyi amaçlamıştır. İlk olarak analit atomlarının ölçüm bölgesindeki kalma süresini artırma amacıyla YKB-FAAS tekniği kullanmıştır. Bu durumda gözlenebilme sınırı (LOD) ve karakteristik derişim (C_0) değerleri sırasıyla 19 ng/mL ve 35 ng/mL olarak bulmuştur. YKB-FAAS kullanıldığında bulunan C_0 değeri, FAAS yönteminden elde edilen değer ile karşılaştırıldığında 2,31 kat duyarlılık artışı gözlemlenmiştir. Bir sonraki aşamada, duyarlılığı daha da artırmak amacıyla YKB atom tuzağı (AT) olarak kullanılmıştır. Kaplamasız YKB-AT-FAAS tekniği kullanıldığında, duyarlılık FAAS tekniğine göre 54 kat artmıştır. W-kaplı YKB-AT-FAAS tekniği uygulandığında, FAAS tekniğine göre duyarlılıkta 135 kat artış elde edilmiştir. En iyi duyarlılık artışı ise Zr kaplı YKB-AT-FAAS tekniği kullanılarak 270 kat olarak elde edilmiştir. Duyarlı bir teknik geliştirildikten sonra, bazı geçiş ve soy metaller ile hidrür oluşturan elementlerin Ag sinyali üzerindeki girişim etkileri incelenmiştir. Son olarak; Ag elementinin YKB yüzeyinde hangi formda toplandığını belirlemek için, X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak yüzey çalışmaları yapılmıştır. Gümüş analitinin YKB yüzeyinde oksit formda tutunduğu gözlenmiştir (Karaman, 2011).

Titretir ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alevli atomik absorpsiyon spektrometri ve yarıkli kuvars boru atom tuzağı kullanarak antimon duyarlılığını geliştirmek için yeni bir yöntem geliştirmişler. FAAS, YKB-FAAS ve YKB-AT-FAAS teknikleri ile elde edilen analitik sonuçlar karşılaştırılmıştır. Analitik parametreler, yani sulu ortamın oluşumu, örnek akış hızı, alev koşulları, alev başlığı ve YKB arasındaki mesafe, numune alma süresi ve organik çözücü tipi ve hacmi optimize edilmiştir. YKB-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 vd., 2012).

Arslan ve arkadaşları FAAS ile indiyum tayininde duyarlılık artırma çalışmalarını YKB-FAAS ve YKB-AT-FAAS kullanarak yapmışlardır. Yarıkli 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 (XPS)

kullanılarak gerçekleştirilmiş ve indiyumun yarıklı kuvars borunun iç yüzeyinde In_2O_3 olarak tutunduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu İndiyum standart referans madde (Montana toprağı, SRM 2710) kullanılarak kontrol edilmiştir (Arslan vd., 2011).

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 kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak PYE UNICAM marka oyuk katot lambası ve zemin absorpsiyonunu düzeltmek için döteryum lambası kullanılmıştır. Yanıcı gaz olarak asetilen, yakıcı gaz olarak da hava kullanılarak atomlaştırma ortamı oluşturulmuştur. Çalışılan Cu elementi için kullanılan deneysel parametreler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Cu elementi için kullanılan parametreler.

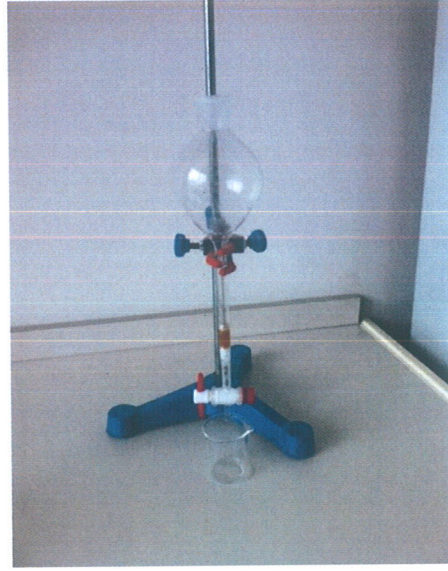
Dalga Boyu (nm)	324,8
Lamba Akımı (mA)	5
Yarık Genişliği (nm)	0,5
Asetilen Akış Hızı (L/min)	0,8

2.1.2. pH Metre

Bu çalışmada THERMO marka ORION STAR model dijital pH metre kullanılarak pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.1.3. Adsorpsiyon Kolonu

Çalışılan elementin zenginleştirilmesi Amberlite CG-120 dolgu maddesi içeren kolonda adsorpsiyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan cam kolonların çözelti haznesi 250 mL, iç çapı 8 mm'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Cu metalinin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon.

2.1.3.1. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması

Amberlite CG-120 dolgu maddesi, sırasıyla etanol, 1 M HCl çözeltisi ve ultra saf su kullanılarak yıkanmış ve 60°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Temiz bir cam kolonun en alt kısmına cam pamuğu yerleştirildikten sonra 0,5 g kurutulmuş adsorban eklenmiştir. Son olarak adsorbanın dağılmaması ve kanal oluşmaması için adsorbanın üzerine de bir miktar cam pamuğu sıkıştırılmıştır.

2.1.4. Mikrodalga Numune Hazırlama Cihazı

Bu çalışmada ceviz ve standart referans madde örneklerinin çözme işlemleri, CEM marka MARS-6 240-50 model mikro dalga çözme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.1.5. Etüv

Deneysel çalışmalarda kullanılan cam malzemelerin ve ceviz örneklerinin kurutulması işlemlerinde MEMMERT marka UN-110 model etüv kullanılmıştır.

2.1.6. Ultra Saf Su Cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan ultra saf su, PURIS marka EXPE-UP Series model ultra saf su cihazından üretilmiştir.

2.2. Reaktif Çözeltilerin Hazırlanışı

Çalışmalarda kullanılan çözeltiler, analitik saflıktaki metal tuzları veya derişik çözeltiler (nitrik asit, hidroklorik asit, etanol vb.) kullanılarak ultra saf su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan standart ve stok çözeltiler ise polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.2.1. Amberlite CG-120

Bu çalışmada, ticari adı Amberlite CG-120 olan reçine adsorban olarak kullanılmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,393 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2.2.3. Bakır Standart Çözelti, 50 mg/L' lik

Bakır için hazırlanan stok çözeltiden (Madde 2.2.2.) 5 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,895 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,208 g ZnCl_2 (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,484 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,367 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,341 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,259 g KNO_3 (Merck) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

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

Çözeltinin hazırlanması işleminde 0,254 g NaCl (Sigma-Aldrich) tartılmış ve ultra saf su ile çözülerek hacim 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2.2.11. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.12. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.13. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 4,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.14. 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 tamamlanmıştır.

2.2.15. 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 tamamlanmıştır.

2.2.16. Nitrik Asit Çözeltisi, 1,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.17. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.18. Nitrik Asit Çözeltisi, 3,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.19. Nitrik Asit Çözeltisi, 4,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.20. Perklorik Asit Çözeltisi, 2,0 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 tamamlanmıştır.

2.2.21. Saf Etanol

Çalışmalarda Riedel-de Haën marka etanol kullanılmıştır.

2.2.22. Saf Aseton

Çalışmalarda Merck marka aseton kullanılmıştır.

2.2.23. Kalibrasyon Çözeltileri

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltileri, absorbans ile derişim arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı en az üç farklı derişimde, Cu(II) standart çözeltisinden (Bkz. Madde 2.2.3) belirlenen geri alma çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan sentetik çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda Amberlite CG-120 içeren kolondan 0,5 mL/min hızıyla geçirilmiştir. Kolonda tutunan Cu(II) iyonları, 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile geri kazanılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin edilmiştir.

Cu(II) iyonu, Amberlite CG-120' de %100 tutunur ve belirlenen geri alma çözeltisi ile % 100 geri kazanılırsa, tayin sonucunda teorik olarak bulunması gereken bakır derişimi 1 mg/L'dir. Bu teorik değer ve deneysel olarak bulunan değerler ile geri kazanma verimleri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

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

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri, deneysel çalışmalarda kullanılan geri alma çözeltileri ile hazırlanmıştır. Böylelikle, geri alma çözeltisi içindeki metal ortamı ile kalibrasyon çözeltileri birbirine benzetilmiş ve hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

Katı faz özütleme yöntemiyle Cu(II) zenginleştirildikten sonra ikinci bir zenginleştirme işlemi daha yapılmıştır. Bu amaçla, analiz basamağında FAAS cihazının duyarlılığını artırmak için YKB kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada katı fazda Cu(II) için zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra ikinci bir zenginleştirme basamağı daha uygulanmıştır. Bu amaçla, tayin basamağında yarıklı kuvars boru kullanılmıştır.

Ön çalışmalar sonucunda Cu(II) iyonunun Amberlite CG-120 kolonunda kompleksleştirici kullanılmadan tek başına tutunduğu belirlendikten sonra ilk zenginleştirme basamağı olan katı faz özütleme tekniği için en uygun zenginleştirme şartları araştırılmıştır.

Geri kazanma verimine etki eden en önemli faktörler, elementin adsorban yüzeyinde hangi pH'da tutunacağı ve adsorban yüzeyinde tutunan elementlerin geri kazanımında kullanılan çözeltilerin cinsi ve derişimidir. Bu yüzden en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığı tespit edilmiş ve bulunan aralığın en küçük pH değeri seçilmiştir. Bunun nedeni ise, yüksek pH değerlerinde çökme olayının gerçekleşebilmesi ve gerçek örneklerin asidik ortamda hazırlanmasıdır. Geri alma çözeltisi için ise litaratürde verilen çeşitli geri alma çözücüleri denenmiştir. Belirlenen en uygun pH değerinde, en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulunmuştur.

Ayrıca, adsorban miktarı, çözelti hacmi ve kolondan geçen çözeltilerin akış hızı da araştırılmıştır. Kolonda yeterli tutunmanın olabilmesi için adsorban miktarının yeterli olması gerekmektedir. Çözelti hacminin geri kazanmaya olan etkisi incelenerek ne kadar küçük derişimde zenginleştirme yapılabileceği belirlenmiştir. Çözeltilerin akış hızı da tayin süresini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle yeterli tutunmanın olduğu en yüksek akış hızı belirlenmiştir.

Çalışmalar, başlangıçta tayin elementini içeren sentetik çözeltiler ile yapılmıştır. Fakat gerçek örneklerle çalışıldığında çözelti ortamında birçok iyon bulunur ve bu iyonlar geri kazanma verimine etki edebilirler. Bu nedenle bazı iyonların bozucu etki yapmaması için araştırılmıştır.

İkinci zenginleştirme basamağı olarak YKB kullanılmıştır. Bu basamakta Cu(II) için FAAS' de en uygun çalışma şartları belirlendikten sonra kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği yardımıyla Cu(II) için gözlenebilme ve tayin sınırları hesaplanmıştır. Daha sonra alev üzerine YKB yerleştirilerek yöntemin duyarlılığının artırılması amaçlanmıştır. Çalışmalarda YKB için en uygun şartlar belirlenmiştir. Bu şartlar altında Cu(II) için tekrar kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri ile YKB-FAAS' de Cu(II) için tekrar gözlenebilme ve tayin sınırları hesaplanmıştır.

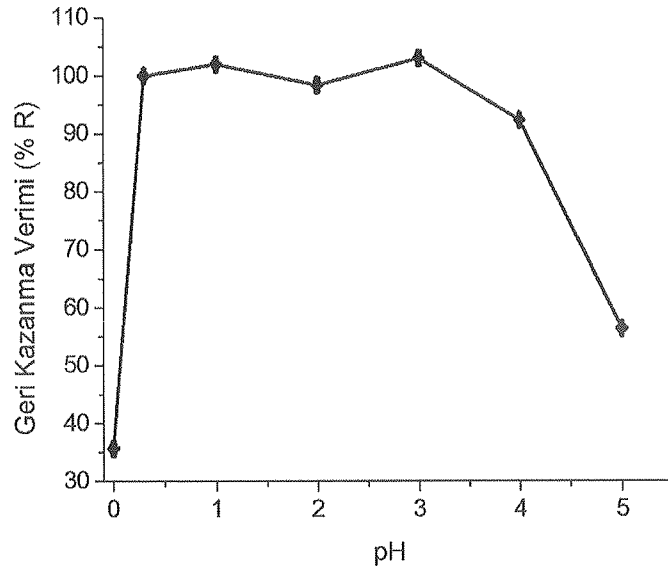
Geliştirilen yöntem, Burdur'dan temin edilen içme suyu ve ceviz örneklerine, ayrıca standart ıspanak yaprağına (NIST, 1570a) uygulanmıştır.

3.1. Kolon Tekniği ile Cu'nun Zenginleştirilmesi

Cu(II)'nin Amberlite CG-120 kolonu kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Bunun için en uygun çalışma şartları araştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalar neticesinde kompleksleştirici kullanılmasına gerek kalmadan Amberlite CG-120 kolonunda yeterli ölçüde tutunduğu belirlenmiştir.

3.1.1. pH'ın Geri Kazanma Verimine Etkisi

İçerisinde 5 µg Cu(II) iyonları bulunan 25 mL'lik model çözeltiler, hidroklorik asit ve/veya amonyak çözeltileri ile istenilen pH'lara ayarlandıktan sonra 0,5 g Amberlite CG-120 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Kolonda tutunan Cu 10 mL 2 mol/L HNO₃ ile geri toplandıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin gerçekleştirilmiştir. Bulunan geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



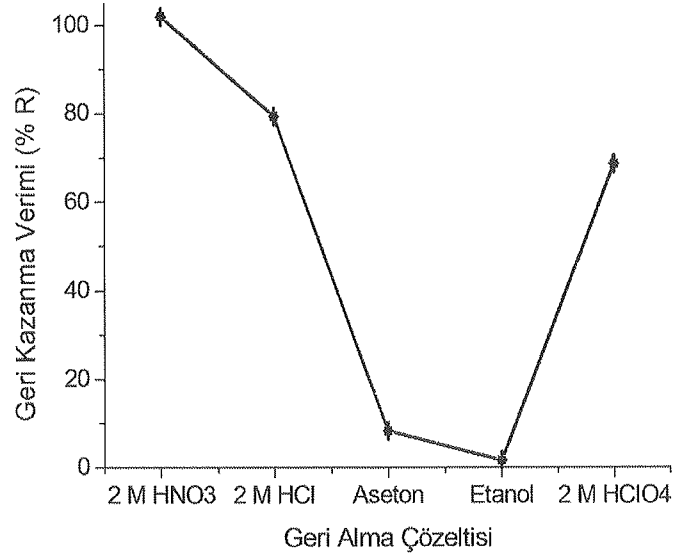
Şekil 3.1. Cu'nun geri kazanma verimine pH'nin etkisi.

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi Cu(II), pH 0,3-4 aralığında yüksek geri kazanma verimi ile geri kazanılabilmektedir. Gerçek örnek çözeltilerinin asidik olması ve bazik

bölgelerde çökme tepkimelerinin gerçekleşme olasılığı bulunduğu için çalışma pH'si 1 olarak seçilmiş ve sonraki deneylerde bu pH değeri kullanılmıştır.

3.1.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi

İçerisinde 5 µg Cu(II) iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile daha önce belirlenen pH 1'e ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti 0,5 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirilmiş ve tutunan Cu(II), farklı geri alma çözeltileri ile geri alınarak bunların Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Geri alma çözeltisi olarak HNO₃, HCl, Etanol, HClO₄, aseton kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



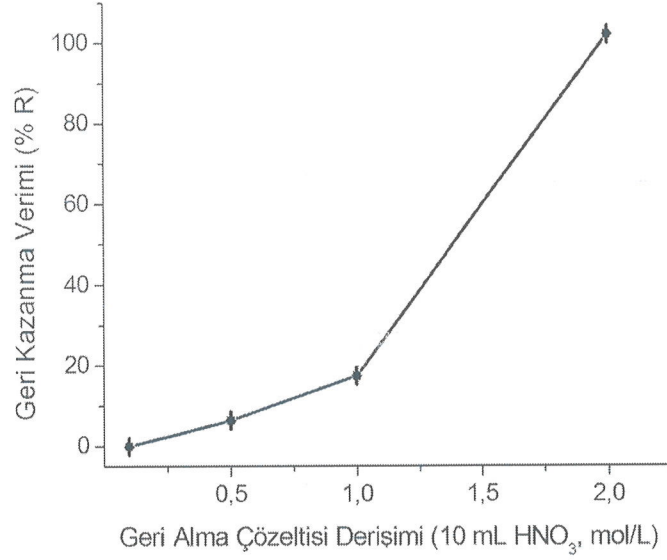
Şekil 3.2. Cu'nun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi.

Şekil 3.2. incelendiğinde kolonda tutunan Cu(II), 2 mol/L HNO₃ çözeltisi ile yüksek miktarda geri kazanılmaktadır. Bu yüzden sonraki çalışmalarda geri kazanma çözeltisi olarak HNO₃ seçilmiştir.

3.1.3. Geri Alma Çözeltisinin Derişimi ve Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

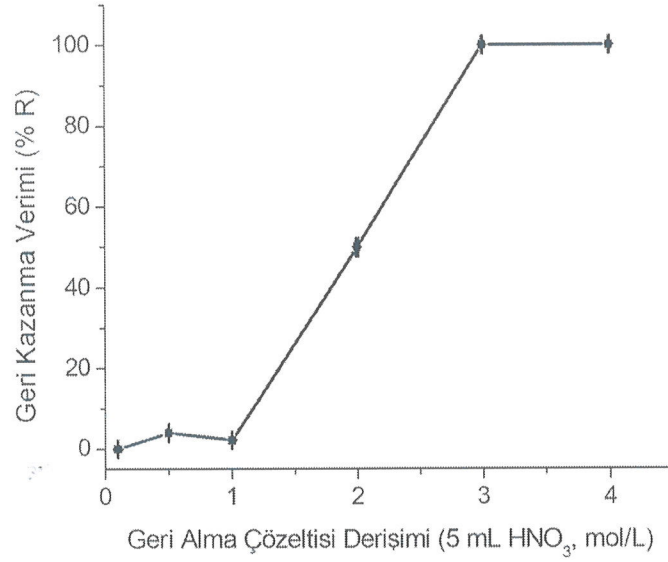
İçerisinde 5 µg Cu(II) iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile daha önce belirlenen pH 1'e ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti 0,5 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 1 mL/min akış hızıyla geçirilmiş ve tutunan Cu, 5-10 mL'lik farklı derişimlerdeki HNO₃ çözeltileri ile geri alınarak HNO₃ derişimi ve hacminin geri

kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Cu'nun geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (10 mL).

Çalışmanın bu kısmında geri alma çözeltisi olarak belirlenen HNO₃ için en uygun derişim ve hacim belirlenmiştir. Şekil 3.3'te görüldü gibi, 1 mol/L'e kadar olan 10 mL HNO₃ çözeltileri kolonda tutunan Cu(II) iyonlarını yeterince geri almamıştır. Ancak 10 mL 2 mol/L HNO₃ çözeltisi ile kolonda tutunan Cu(II) iyonları yüksek bir geri kazanma verimi ile geri alınmıştır.

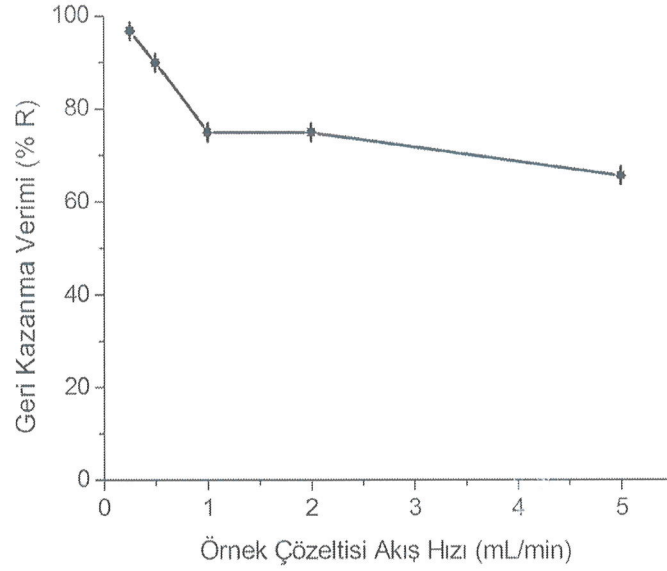


Şekil 3.4. Cu'nun geri kazanma verimine HNO₃ derişiminin etkisi (5 mL).

Diğer bir çalışmada ise daha küçük hacimli (5 mL) farklı derişimlerdeki HNO₃ çözeltileri denenmiştir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi 5 mL çözeltili hacminde çalışıldığında 3-4 mol/L HNO₃ derişiminde yüksek geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Geri alma çözeltilisinin hacminin küçük olması yüksek zenginleşme katsayısına ulaşmamızı sağlar. Bu nedenle en uygun geri alma çözeltilisi olarak belirlenen HNO₃'in hacminin 5 mL olmasına karar verilmiştir. Geri alma çözeltilisinin derişimi 3 mol/L HNO₃ olarak belirlenmiştir.

3.1.4. Örnek Çözeltilisi Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Belirlenen en uygun şartlarda Cu(II)'nin geri kazanma verimine, örnek çözeltilisinin akış hızının etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla, içerisinde 5 µg Cu(II) 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 geçirilmiştir. Şekil 3.5'te çözeltili akış hızının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi gösterilmiştir.

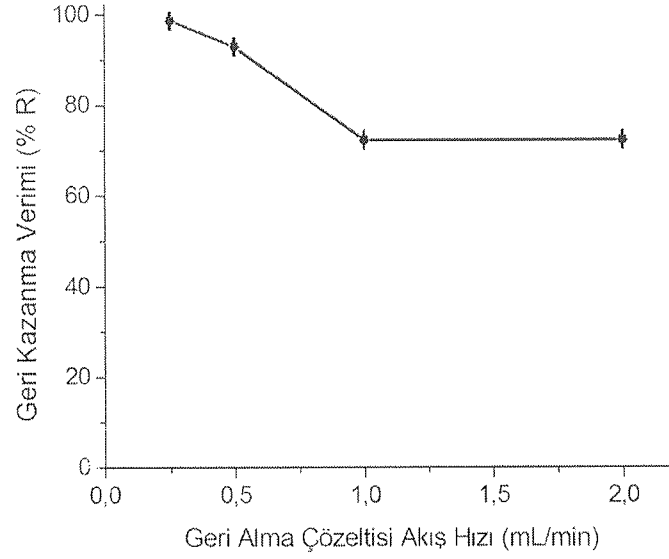


Şekil 3.5. Cu'nun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi.

Cu(II), kolondan 0,25-0,5 mL/min hızla geçirildiğinde yüksek miktarlarda geri kazanılabilmektedir. Daha yüksek hızlarda, yeteri kadar tutunamamaktadır. Zenginleştirme işleminin daha az zaman alması için Cu(II) içeren çözeltinin kolondan akış hızı 0,5 mL/min olarak seçilmiş ve bu değer daha sonraki basamaklarda kullanılmıştır.

3.1.5. Geri Alma Çözeltisi Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Belirlenen en uygun şartlarda Cu(II)'nin geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla, içerisinde 5 µg Cu(II) iyonları bulunan 25 mL'lik model çözeltiler pH 1'e ayarlandıktan sonra 0,5 g Amberlite CG-120 içeren kolondan 0,5 mL/min'lik hızda geçirilmiştir. Daha sonra 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile 0,25-2 mL/min'lik hızlarda geri alınmıştır. Şekil 3.6'da geri alma çözeltisi akış hızının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi gösterilmiştir.

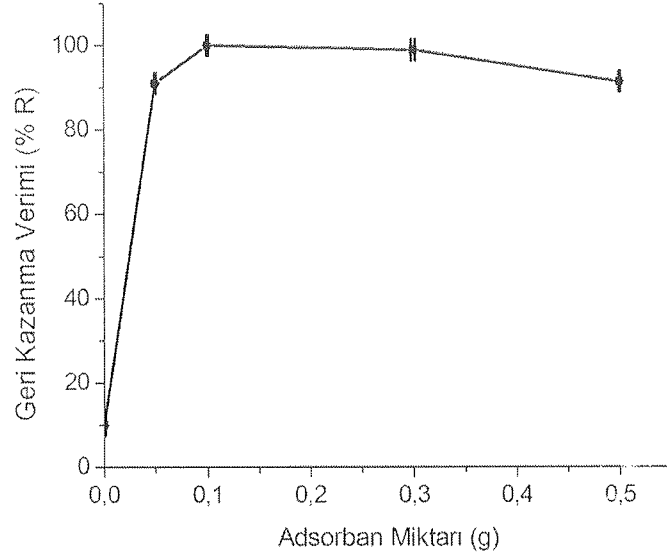


Şekil 3.6. Geri alma çözeltisi akış hızının Cu'nun geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi en yüksek geri kazanmanın 0,5 mL/min'de gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu değer daha sonraki basamaklarda geri alma çözeltisi akış hızı olarak kullanılmıştır.

3.1.6. Adsorban Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

İçerisinde 5 µg Cu(II) iyonları içeren 25 mL'lik model çözeltiler hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlandıktan sonra 0-500 mg aralığında adsorban içeren kolondan yaklaşık 0,5 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Tutunan Cu, 5 mL 3mol/L HNO₃ çözeltisi ile 0,5 mL/min akış hızıyla geri alınarak FAAS ile tayin edilmiştir. Cu'nun geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir.

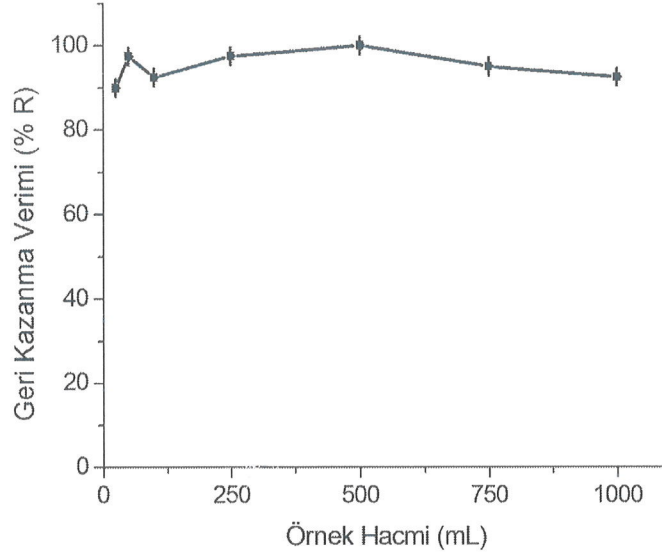


Şekil 3.7. Adsorban miktarının Cu'nun geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.7. incelendiğinde 0,05-0,5 g adsorban miktarının Cu(II)'nin 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 bakırın zenginleştirme işlemlerinde daha önceki deneyimlerimizi de göz önünde bulundurarak 0,3 g adsorban miktarı tercih edilmiştir.

3.1.7. Örnek Çözeltisi Hacminin Cu'nun Geri Kazanma Verimine Etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmek için örnek çözeltisi hacminin büyük, geri alma çözeltisi hacminin küçük olması istenmektedir. Bu nedenle, 5 µg Cu(II) iyonları içeren 25-1000 mL'lik çözeltiler hazırlanmış ve belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan Cu(II), geri alma çözeltisi ile geri alındıktan sonra FAAS ile tayin edilmiştir. Örnek çözelti hacminin Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Örnek çözeltisi hacminin Cu'nun geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi Cu(II), 1000 mL çözelti hacmine kadar nicel olarak geri kazanılabilmektedir. Bu nedenle belirlenen en uygun şartlarda Cu(II) için çözelti hacmi 1000 mL olarak belirlenmiştir. Daha yüksek çözelti hacimleri, zaman alıcı olduğu için denenmemiştir. Çözelti hacmi 1000 mL olarak kullanıldığında kolonda tutunan Cu(II), 5 mL'lik geri alma çözeltisi ile geri alınabildiğine göre geliştirilen bu yöntem (birinci basamakta yapılan zenginleştirme) ile Cu(II) 200 kat zenginleştirilebilmektedir.

3.1.8. Diğer İyonların Geri Kazanma Verimine Etkisi

Gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda Cu(II) iyonundan başka iyonlar da bulunabilir. Bunlar, Cu(II) için önerilen zenginleştirme işleminde geri kazanma verimini değiştirebilir. Bu sebeple, önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimlerde bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanamayacağı da araştırılmıştır. 5 µg Cu(II) iyonu içeren çözeltilere, girişim yapabilecek iyonlar bilinen miktarlarda katılarak çözeltiler 25 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda kolondan geçirilmiştir. Adsorbanda tutunan Cu(II), 5 mL 3 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alındıktan sonra, geri alma çözeltisindeki Cu(II), FAAS ile tayin edilmiştir. Cu(II)'nin geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Girişim yapabilecek bazı türlerin Cu'nun geri kazanma verimine etkisi.

İyon	Derişim (mg L ⁻¹)	Cu (%R)
Na ⁺	1	96
	5	96
	50	94
K ⁺	1	100
	5	100
	50	100
Ca ²⁺	1	92
	5	96
	50	98
	100	91
	250	93
	500	89
Fe ³⁺	1	90
	5	93
	50	100
Zn ²⁺	1	100
	5	100
	50	100
Co ²⁺	1	96
	5	100
	50	100
Al ³⁺	1	98
	5	100
	50	100

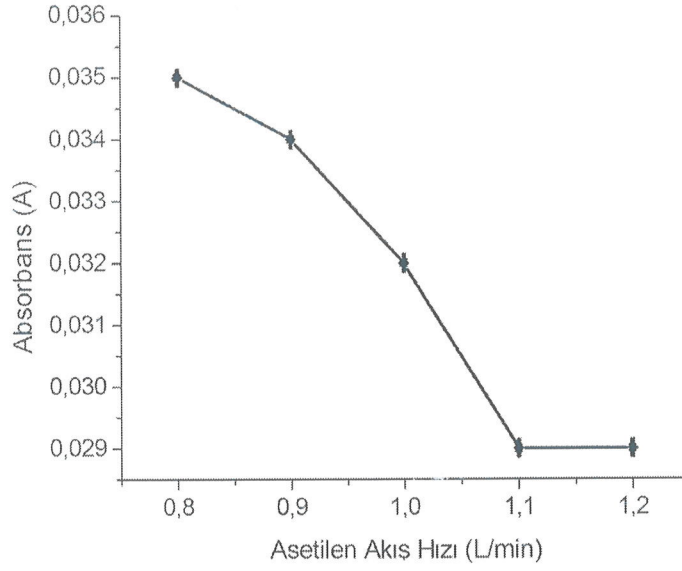
Çizelge 3.1. incelendiğinde Cu(II), Ca(II)'nin yüksek derişimleri haricinde araştırılan diğer iyonların varlığında nicel olarak geri kazanılabilmektedir.

3.2. FAAS'de Gerçekleştirilen Optimizasyonlar

FAAS ile yapılan çalışmalarında Cu(II) analizlerini en doğru şekilde gerçekleştirebilmek için bazı parametreler optimize edilmiştir. Bunlar; asetilenin akış hızı ve alev başlığı yüksekliğidir.

3.2.1. Asetilen Akış Hızının Cu Sinyaline Etkisi

Asetilen akış hızı 0,8-1,2 mL/min arasında değiştirilerek, içerisinde 1 mg/L Cu iyonları bulunan sentetik çözeltiler FAAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen absorbens değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

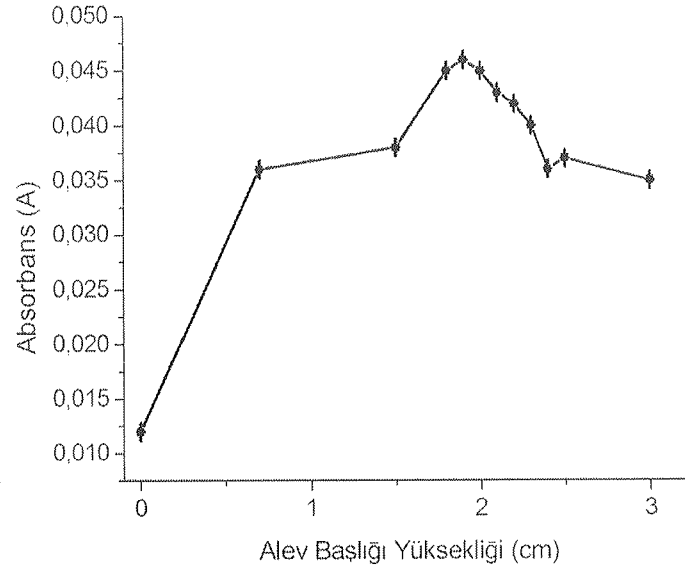


Şekil 3.9. FAAS’de asetilen akış hızının Cu sinyaline etkisi.

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi en yüksek absorbans değeri 0,8 mL/min asetilen akış hızında elde edilmiştir. Bu yüzden çalışmalarda asetilen akış hızı 0,8 mL/min olarak ayarlanmıştır.

3.2.2. Alev Başlığı Yüksekliğinin Cu Sinyaline Etkisi

Her metal alevde farklı yükseklikte daha verimli atomlarına ayırır. AAS’de en yüksek ve en doğru absorbans değerlerini elde edebilmesi için bu atomların ışın yolu ile örtüşmesi gerekir. Bu örtüşmeyi alev başlığının yüksekliğini optimize ederek elde edebiliriz. Şekil 3.10’da Cu sinyallerinin farklı alev başlığı yüksekliğine göre değişimi gösterilmiştir.

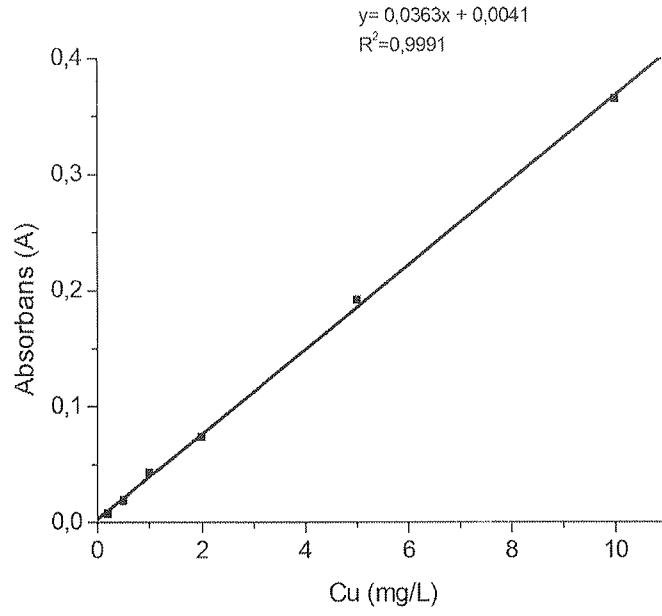


Şekil 3.10. Alev başlığı yüksekliğinin Cu sinyaline etkisi.

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi Cu(II) için en yüksek absorbans değeri 1,9 cm değerinde elde edilmiştir. Sonraki çalışmalarda bu değer alev başlığı yüksekliği için kullanılmıştır.

3.2.3. FAAS'de Kalibrasyon Grafiği

0,5-10 mg/L derişimleri arasında 3 mol/L HNO₃ ortamında Cu(II) çözeltileri hazırlanmış ve FAAS için belirlenen en uygun şartlarda çözeltilerinin absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve bu eğri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. LOD ve LOQ değerleri, çizilen kalibrasyon grafiğindeki en alt sınır değeri olan 0,50 mg/L Cu(II) çözeltisi kullanılarak bulunmuştur. Bu çözelti 13 defa okutulmuş ve elde edilen sonuçların standart sapması kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Cu için FAAS’de kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.2. Alevli AAS ile Cu tayininin analitiksel performansı.

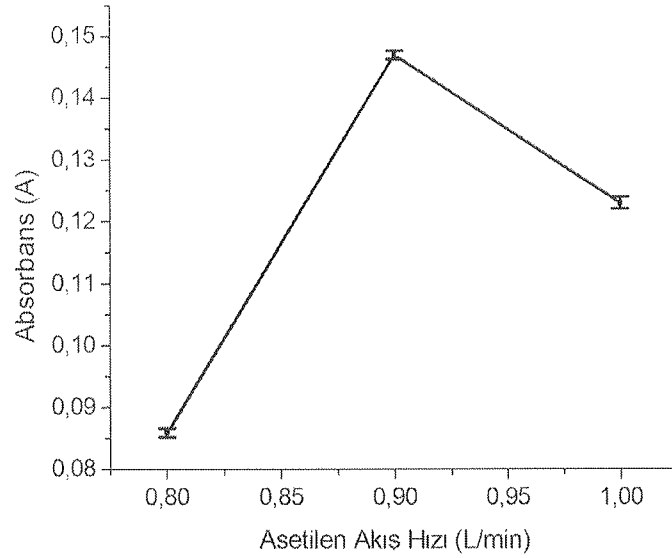
Doğrusal aralık, mg/L	0,5-10
Gözlenebilme sınırı (LOD), mg/L	0,15
Tayin sınırı (LOQ), mg/L	0,50

3.3. Yarıkli Kuvars Boru (YKB) Tekniği ile Cu’nun Zenginleştirilmesi

Yapılan bu çalışmada uzunluğu 12 cm, alt yarık uzunluğu 5 cm, üst yarık uzunluğu 4 cm ve iç çapın 1 cm olan bir yarıkli kuvars boru kullanılmıştır. Bahsedilen YKB daha önce Şekil 1.12’de gösterilmiştir. YKB ile FAAS’de Cu(II) tayini yapmak için asetilen akış hızı ve yarıkli kuvars boru ile alev başlığı arasındaki uzaklık için en uygun şartlar araştırılmıştır.

3.3.1. YKB-FAAS'de Asetilen Akış Hızının Cu Sinyaline Etkisi

İçerisinde 1 mg/L Cu(II) iyonları bulunan 25 mL'lik model çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti YKB-FAAS cihazında asetilen akış hızı 0,8-1,0 mL/min arasında farklı değerlere ayarlanarak analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışmada YKB'nin alev başlığı ile arasında mesafe 0,7 cm'dir. Elde edilen absorbans değerlerinin asetilen akış hızına göre değişimi Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

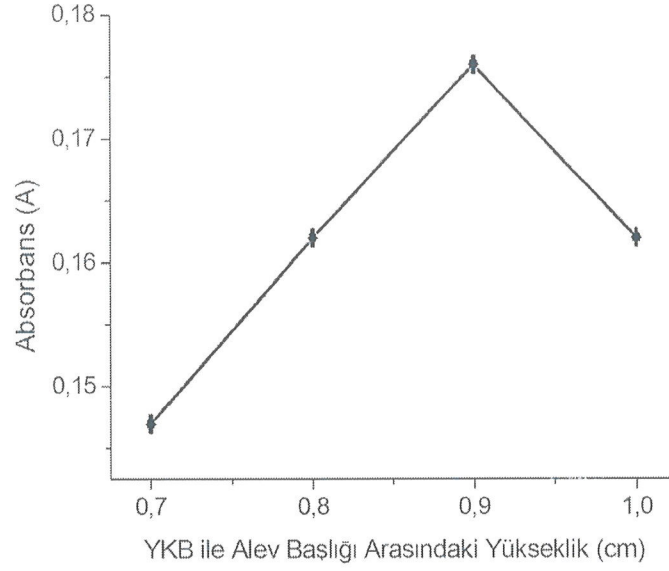


Şekil 3.12. YKB-FAAS'de asetilen akış hızının Cu sinyaline etkisi.

Şekil 3.12'de görüldüğü üzere en yüksek absorbans değeri 0,9 L/min değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda asetilen akış hızı 0,9 L/min olarak seçilmiş ve kullanılmıştır.

3.3.2. YKB ile Alev Başlığı Arasındaki Uzaklığın Cu Sinyaline Etkisi

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

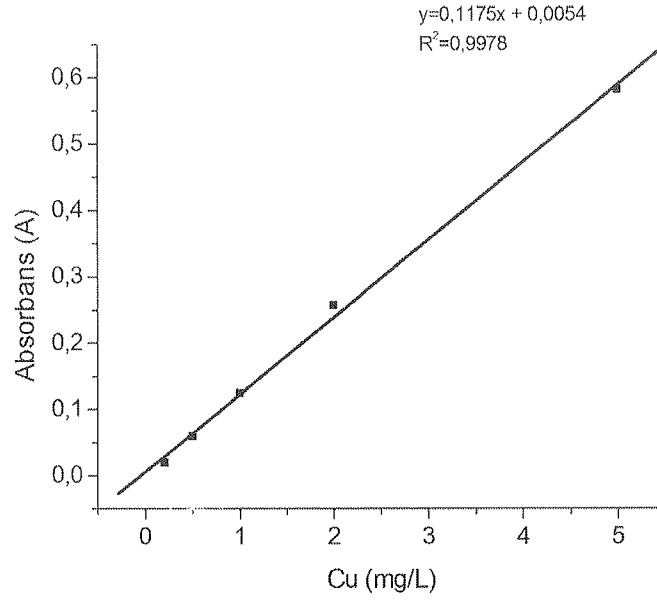


Şekil 3.13. YKB ile FAAS alev başlığı arasındaki yüksekliğin Cu sinyaline etkisi.

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi Cu(II) 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.

3.3.3. YKB- FAAS’de Cu İçin Kalibrasyon Grafiği

0,2-5 mg/L arasında farklı derişimlerde Cu(II) çözeltileri hazırlanmış ve en uygun şartlarda YKB-FAAS’de analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlar kullanılarak Şekil 3.14’te verilen kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Doğrusallık 0,2-5 mg/L arasında gözlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri, çizilen kalibrasyon grafiğindeki en alt sınır değeri olan 0,2 mg/L Cu(II) çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Çözelti 13 defa okutulmuş ve elde edilen sonuçların standart sapması kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge 3.3’te verilmiştir.



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

Çizelge 3.3. FAAS'de YKB kullanılarak Cu tayininin analitiksel performansı.

Doğrusal aralık, mg/L	0,2-5
Gözlenebilme sınırı (LOD), mg/L	0,06
Tayin sınırı (LOQ), mg/L	0,19

3.4. Cu Tayini İçin Tespit Edilen En Uygun Çalışma Şartları

Cu(II) 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 YKB kullanılarak belirlenen çalışma şartları da Çizelge 3.5'te verilmiştir.

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

Parametre	Seçilen Uygun Değerler
pH	0,3-4
Geri Alma Çözeltisi ve Hacmi	3 M HNO ₃ ve 5 mL
Çözelti Akış Hızı	0,5 mL/min
Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı	0,5 mL/min
Adsorban Miktarı	0,3 g
Örnek Çözeltisi Hacmi	25- 1000 mL

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

Asetilen Akış Hızı (L/min)	0,9
Yarıklı Kuvars Borunun Alev Başlığından Uzaklığı (cm)	0,9

3.5. İki Basamaklı Zenginleştirme Yönteminin Cu İçin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

Geliştirilen yöntemde Cu(II) iki basamakta zenginleştirilmiştir. Birinci basamakta katı faz özütleme yöntemiyle zenginleştirme yapılmıştır. Analiz basamağında YKB kullanılarak ikinci bir zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. 0,2 mg/L Cu(II) içeren 100 mL'lik çözeltiler, pH=1'de en uygun hızda 0,3 g adsorban içeren kolondan geçirilmiştir.

Daha sonra kolondan 100 mL'lik 3 mol/L HNO₃ çözeltilisi ile geçirilmiştir. Bu geri alma çözeltilisinde YKB-FAAS ile Cu(II) tayini yapılmıştır. Çizelge 3.6'da bulunan gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri verilmiştir.

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

Yöntem	Gözlenebilme sınırı	Tayin sınırı
YKB-FAAS	0,045 mg/L	0,15 mg/L
Toplam zenginleşme sonrası *	0,23 µg/L	0,75 µg/L

N=11

*Kolon tekniği için zenginleştirme faktörü 200'dür. Çalışmanın bu kısmında kolon tekniği kullanılmış fakat zenginleştirme işlemi yapılmamıştır. Analiz basamağında ise YKB kullanılmıştır. İki basamaklı zenginleştirme yönteminin LOD ve LOQ değerleri, YKB-FAAS için bulunan değerlerin 200'e bölümü ile bulunmuştur.

3.6. Gerçek Örneklerde Cu Tayini

Geliştirilen zenginleştirilme yöntemi kullanılarak Burdur yöresi ceviz örneklerinde ve Burdur yerel marketten satın alınan içme sularında Cu(II) tayinleri yapılmıştır.

Satın alınan cevizler laboratuvar ortamında kırıldıktan sonra ceviz içleri bir kaptan toplanmıştır. Bunlar temiz bir porselen havanda dövülerek küçük parçacıklar haline getirildikten sonra analiz için yaklaşık 0,5 g alınmıştır. Ceviz örnekleri mikrodalga numune hazırlama cihazı (Cem marka, Mars-6 240-50 model) yardımı ile çözülmüştür. Gerçekleştirilen işlemler Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Ceviz numunelerinin hazırlanma basamakları.

Teflon kaplara alınan 0,5 g ceviz örneği üzerine 2 mL derişik HNO₃ katılmıştır. Karışım mikrodalga numune hazırlama cihazına konulduktan sonra cihaz 1800 Watt güçle çalıştırılmıştır ve toplam 45 dakikada çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık belirli bir hızda artırılarak oda koşullarından 200°C'a 15 dakika tırmandırılmıştır. Sıcaklık 200°C'da 15 dakika sabit tutulmuş ve çözme işlemi sonlandırılmıştır. Son 15 dakikada da cihazın soğuması gerçekleştirilmiştir. Çözülen örnek ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmış ve pH'si 1'e ayarlanarak 0,3 g adsorban içeren kolondan en uygun şartlarda geçirilmiştir. Daha sonra kolon 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır. Yıkama çözeltisi YKB-FAAS ile analiz edilmiştir. Ayrıca ceviz örneklerine derişik nitrik asit ilavesinden önce bilinen miktarlarda Cu(II) katılarak yöntemin doğruluğu da araştırılmıştır.

İçme suyunda gerçekleştirilen Cu(II) tayininde ise, satın alınan 100 mL su örneği pH=1'e ayarlandıktan pH=1'e şartlandırılmış kolondan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Daha sonra kolon 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır. Yıkama çözeltisi YKB-FAAS ile analiz edilmiştir. Ayrıca içme suyu örneklerine de bilinen miktarlarda Cu katılarak yöntemin doğruluğu da araştırılmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Gerçek örneklerde Cu tayini.

Örnek	İlave Edilen Cu	Bulunan Değer	% Bağıl Hata
İçme Suyu (µg/L)	-	T.E. **	-
	25	24,7±2,5	-1,2
	50	50,3 ±1,2	0,6
Ceviz (mg/kg)	-	6,5±0,3	-
	10	16,9±0,4	2,4

*: % 95 güven seviyesinde, N= 5

** T.E. : Tayin edilemedi

3.7. Standart Referans İspanak Yaprağında Cu Tayini

Cu(II) için geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu standart referans ispanak yaprağına (NIST 1570a) uygulanarak kontrol edilmiştir. Bunun için standart referans ispanak yaprağı örneğinden yaklaşık 0,120 g alınıp örnek üzerine 2 mL derişik

HNO₃ eklenmiş ve mikrodalga numune hazırlama cihazı ile çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Madde 3.6'daki çözme işleminin aynısı standart referans maddede de uygulanmıştır. Mikrodalga numune hazırlama cihazı yardımı ile çözülen standart referans madde örneği ultra saf su ilave edilerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan örnekler pH=1'e ayarlandıktan sonra 0,3 g adsorban içeren kolondan en uygun şartlarda geçirildikten sonra kolon 5 mL 3 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır. Yıkama çözeltisi ise YKB-FAAS ile analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.8' de gösterilmiştir.

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

Standart Referans Madde	Bulunan Değer (mg/kg)	Belgeli Değer (mg/kg)	% Bağıl Hata
İspanak yaprağı (1570 a) *	12,8±1,4	12,2±0,6	4,9

* : % 95 güven seviyesinde, N=7

4.TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Çevre kirliliğine bağlı olarak toprak, gıda ve içme sularında eser element içerikleri giderek artmaktadır. Eser elementlerin belirli miktarlardan fazla bulunması canlılar üzerinde toksik etki yarattığı için çeşitli örneklerdeki eser elementlerin derişimlerinin belirlenmesi önemli bir konudur. Günümüzde eser element tayinlerinde FAAS sıkça kullanılmaktadır. Fakat eser elementlerin tayin sınırının FAAS'nin tayin sınırından düşük olması ve matriks etkileri nedeniyle eser elementler FAAS ile direkt tayin edilemezler. Tayin basamağından önce zenginleştirme basamaklarının uygulanması gerekmektedir.

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 YKB'dir.

Yukarıda bahsedilen ve iki basamakta gerçekleştirilen bu zenginleştirilme yöntemi Burdur yöresi ceviz örneklerine ve Burdur yerel marketten alınan içme sularına uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ise standart katma tekniğinin yanı sıra standart referans ıspanak yaprağı (NIST 1570a) analiz edilerek kontrol edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı iki farklı teknik kullanarak sulu çözelti ortamında ppb mertebesinde bulunan Cu(II)'nin zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için yöntem geliştirmektir. Birinci basamakta Amberlite CG-120 içeren kolon kullanılarak katı faz özütleme tekniği ile Cu(II) için en uygun zenginleştirilme şartları araştırılmıştır. En uygun zenginleştirme şartlarını belirlemek için pH, geri alma çözeltilisinin cinsi, hacmi ve derişimi, adsorban miktarı, çözelti ve geri alma çözeltilisinin 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 YKB kullanılarak Cu(II) için duyarlılığın artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla YKB spektrometrenin alev başlığının üzerine ilave bir düzenek kullanılarak yerleştirilmiştir. Bu basamakta, yanıcı gaz olarak kullanılan asetilen gazının akış hızı ve YKB'nin bek alevine olan yüksekliğinin Cu 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 çözeltilinin pH'sidir. Şekil 3.1'de örnek çözeltilisi

pH'sinin Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi verilmiştir. Sonuç incelendiğinde pH 0,3-4 aralığında Cu(II)'nin 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 ulaşamaz. Geri alma şartları incelenirken ilk olarak geri alma çözeltilisinin cinsi araştırılmıştır (Bkz. Şekil 3.2). Sonuçlar incelendiğinde 10 mL 2 mol/L HNO₃ kullanıldığında en yüksek geri kazanma verimi elde edilmiştir. Geri alma çözeltilisinin cinsi belirlendikten sonra derişimi ve hacminin etkisi incelenmiştir (Bkz. Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.). Sonuçlar incelendiğinde 5 mL HNO₃ hacmi için en yüksek geri kazanımın 3 mol/L HNO₃ derişimde elde edildiği görülmektedir. 5 mL 3 mol/L HNO₃ çalışmalarda geri alma çözeltilisi olarak kullanılmıştır.

Zenginleştirilecek metal iyonunun adsorbana tutunmasını etkileyen önemli faktörlerden biriside örnek çözeltilisi akış hızıdır. Örnek çözeltili akış hızı analiz süresi açısından önemli bir değişkendir. Yüksek hacimlerde çalışma yapılacağından hızın yüksek olması analiz süresini kısaltacaktır. Bu nedenle örnek çözeltili akış hızının geri kazanma verimine etkisi de araştırılmıştır (Bkz. Şekil 3.5). Bu tez kapsamında Cu(II) için en uygun geri kazanma verimine örnek çözeltili akış hızı 0,5 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 adsorbana tutunan metal iyonlarını uygun hızda geri almak önemlidir (Bkz. Şekil 3.6). Sonuçlar incelendiğinde kolonda tutunan Cu(II)'nin en yüksek verimde geri kazanmak için kullanılması gereken HNO₃'in akış hızı, 0,5 mL/min'dır.

Adsorban miktarının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir (Bkz. Şekil 3.7). Şekil incelendiğinde sentetik ortamda hazırlanan Cu, 0,05-0,5 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 Cu(II)'nin zenginleştirme işlemlerinde kolonda 0,3 g adsorbanın kullanılmasına karar verilmiştir.

Zenginleştirilecek elementin örnek çözeltisi hacminin yüksek olması zenginleştirme katsayısını büyütür. Bu nedenle örnek çözelti hacminin büyük olması tercih edilmektedir. Aynı miktarda Cu(II) 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 1000 mL seçilmiştir. Geri alma çözeltisi hacmi 5 mL olduğuna göre; zenginleştirme faktörü 200'dür.

Bu çalışmada ayrıca çalışılan elemente, diğer bazı iyonların etkisi araştırılmıştır. Araştırma sonuçları (Bkz. Çizelge 3.1)'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Cu(II)'nin geri kazanımına incelenen iyonların girişim etkisi (Ca(II)'nin yüksek derişimleri hariç) gözlemlenmemiştir.

Birinci zenginleştirme basamağı olan katı faz özütleme yönteminde analizler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek absorban değerlerini elde edebilmek için FAAS'de bazı optimizasyonlar yapılmıştır. Bunlar asetilen akış hızı etkisi (Bkz. Şekil 3.9) ve YKB'nin alev başlığına uzaklığının etkisidir (Bkz. Şekil 3.10). En yüksek sinyallere asetilen akış hızı 0,8 mL/min ve YKB'nin alev başlığına uzaklığı ise 1,9 cm olduğunda ulaşılmıştır. Belirlenen bu şartlar altında farklı derişimlerdeki Cu(II)'nin standart çözeltilerle analizler yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarıyla kalibrasyon grafiğı (Bkz. Şekil 3.11) çizilmiş ve LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,15 ve 0,50 mg/L olarak bulunmuştur.

4.2. YKB-FAAS ile Yapılan Çalışmalar

Daha yüksek Cu sinyalleri elde edebilmek için FAAS'nin tayin basamağında ikinci bir zenginleştirme işlemi daha yapılmıştır. Bu amaçla FAAS'nin alev başlığında YKB kullanılmıştır. FAAS'de YKB kullanıldığında asetilen gazı akış hızının (Bkz. Şekil 3.12) ve yarıklı kuvars boru ile alev başlığı arasındaki mesafenin Cu sinyaline etkisi (Bkz. Şekil 3.13) incelenmiştir. En yüksek Cu sinyallerine 0,9 L/min asetilen gazı akış hızında ve YKB ile alev başlığı arasındaki 0,9 cm mesafe olduğunda ulaşılmıştır. Belirlenen bu şartlar altında farklı derişimlerdeki Cu(II) standart çözeltileri analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarıyla kalibrasyon grafiğı (Bkz. Şekil 3.14) çizilmiş ve ayrıca LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,06 ve 0,19 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 YKB kullanımının Cu(II)'nin kalibrasyon duyarlılığını 3,2 kat iyileştirdiği söylenebilir.

Kolonda katı faz özütleme tekniği ile 200 kat zenginleştirmeye ulaşılmıştır. FAAS'de YKB kullanıldığında ise duyarlılık 3,2 kat artmıştır. İki yöntem birlikte kullanıldığında Cu(II) için 640 kat zenginleştirme yapılmıştır.

Geliştirilen yöntem Burdur yöresi ceviz örneklerine ve Burdur'daki bir yerel marketten alınan içme sularına uygulanmıştır. Ceviz örnekleri mikrodalga numune hazırlama cihazı kullanılarak çözülmüşlerdir. Gerçek örnekler YKB-FAAS ile tayin edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre cevizin kilogramında $6,5 \pm 0,3$ mg Cu bulunmuştur.

Önerilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu ayrıca standart referans ıspanak yaprağı (NIST 1570a) ile kontrol edilmiştir. Standart referans ıspanak yaprağında Cu(II), % 4,9 bağıl hata ile tayin edilmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğu ceviz ve su örneklerine bilinen miktarlarda Cu(II) katılarak da araştırılmıştır. Gerçek örneklere katılan Cu(II), YKB-FAAS ile tayin edilmiş ve bulunan analiz sonuçları, geliştirilen yöntem için tatmin edici bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Alba, D.M., Galindo-Riano, D.M., Garcí'a-Vargas, M., 2012. Solid phase extraction of copper traces using poly(styrene-divinylbenzene) membrane disks modified with pyridoxal salicyloylhydrazone in water samples. *Talanta*, 100, 432–438.
- Arce, S., Cerutti, S., Olsina, R., Gomez, M.R., Martinez, L.D., 2008. Trace element profile of a wild edible mushroom (*Suillus granulatus*). *Journal AOAC International*, 91, 853–857.
- Arain, M. B., Kazi, T. G., Baig, J. A., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Shah, A. Q., Jalbani, N., & Sarfraz, R. A., 2009. Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: Estimation of daily dietary intake. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 242–248.
- Arslan, Y., Kendüzler, E., Ataman, O.Y., 2011. Indium determination using slotted quartz tube- flame atomic absorption spektrometry and interference studies. *Talanta*, 85, 1786-1791.
- Ataman, O. Y., 2008. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level, *Spectrochimica Acta B*, 63, 825-834.
- Ayhanöz, H., 2009. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Su Ve Gıda Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye.
- Baig, J. A., Kazi, T. G., Shah, A. Q., Arain, M. B., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., & Khan, S., 2009. Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique. *Analytica Chimica Acta*, 651, 57–63.
- Bakırdere, S., Aydın, F., Bakırdere, E. G., Titretir, S., Akdeniz, İ., Aydın, I., Yıldırım, E., Arslan, Y., 2011. From mg/kg to pg/kg Levels: A Story of Trace Element Determination: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46, 38–66.
- Bayburtlu, M.Z., 2013. Gümüş Tayininde Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Metodunun Kullanılması Ve Yöntemin İçme Sularına Uygulanması (Yüksek Lisans Tezi). *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, Türkiye.
- Bitirmiş, B., 2015. Manganın Amberlite CG-120'de Zenginleştirilmesi ve Yarıklı Kuvars Borulu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Burdur, Türkiye.
- Chamjangali, M., Bagherian, G., Mokhlesian, A., Bahramian B., 2011. Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1641– 1649.

- 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.
- Çetinkaya, M., 2015. Co(II), Cr(III) Ve Ni(II) Metal İyonlarının Sulu Ortamlarda Mucor Pusillus (Lindt., 1886) İmmobilize Edilmiş Aktif Al₂O₃ Biyokompozitte Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir, Türkiye.
- Çiftci, H., 2010. Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples. *Desalination*, 263, 18–22.
- Demirtaş, İ., Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Yarıkli Kuvars Tüp Atom Tuzağı Kullanarak Kurşun Tayini (Yüksek Lisans). *Ortadoğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, Türkiye.
- Divrikli, U., Kartal, A.A., Soylak, M., Elci, L., 2007. Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 459–464.
- Doeblich, J., 2009. Copper- a Metal For The Ages. *USGS Mineral Resources Program*, 2009-3031.
- Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD 2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri (Doktora Tezi). *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, Türkiye.
- Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V., Soylak, M., Elci, L., Senturk, H., Tufekci, 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.
- Duran, A., Tuzen, M., Soylak, M., 2009. Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 466–471.
- Elçi, L., Soylak, M., Ozcan, B., 2003. Determination of total chromium by flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytical. Letters*, 36, 987–998.
- Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe (III) Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye.
- Escudero, A.L., Cerutti, S., Olsina, R.A., Salonia, Gasqueza, J.A., 2010. Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination . *Journal of Hazardous Materials*, 183, 218–223.

- Ercan, Ö., 2008. Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu -Aas Kombinasyonu İle Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye.
- Eşer, S., 2012. *Salinivibrio Sharmensis* Tutturulmuş Amberlit Xad-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cd(II) Ve Ni(II) İyonlarının FAAS İle Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, Türkiye.
- Eylenoğlu, Ş., 2008. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Metal İyonlarının Önderiştirilmesinde ONO VE ONNO Tipindeki SCHIFF Bazlarının Verimliliklerinin Karşılaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Ferreira, S.L.C., Bezerra, M.A., Dos Santos, W.N.L., Neto, B.B., 2003. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61,295–303.
- Ghaedi, M., Ahmadi ,F., Soylak., 2007. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 226–231.
- Ghaedi, M., Karami, B., Ehsani, Sh., Marahel, F., Soylak, M., 2009. Preconcentration–separation of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in real samples by solid phase extraction of a calix[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 802–808.
- Ghaedi, M., Niknam, K., Taheri, K., Hossainian, H., 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. *Food and Chemical Toxicology* , 48, 891–897.
- Ghaedi, M., Mortazavi, K., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Soylak, M., 2013. Flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination of copper, iron and zinc in food samples after solid-phase extraction on Schiff base-modified duolite XAD 761. *Materials Science and Engineering C*, 33, 2338–2344.
- Ghiasvand, A.R., Ghaderi, R., Kakanejadifard, A., 2004. Selective preconcentration of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a recently synthesized glyoxime derivative. *Talanta*, 62, 287–292.
- Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Karayannis, M.I., 2001. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry—application to real samples and certified reference materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 521–526.
- Gülmez, Ş., 2010. Altın-Apdc Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri (Yüksek Lisans Tezi). *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, Türkiye.
- Höl, Ö. A., 2005. İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, Türkiye.

- Hu, Q.F., Yang, G.Y., Yang, J.H., Yin, J.Y., 2002. Study on determination of iron, cobalt, nickel, copper, zinc and manganese in drinkingwater by solid-phase extraction and RP-HPLC with 2-(2-quinolinylazo)-5-diethylaminophenol as precolumn derivatizing reagent. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 956–959.
- Jamshidi, M., Ghaedi, M., Mortazavi, K., Biareh, M.N., Soylak, M., 2011. Determination of some metal ions by flame-AAS after their preconcentration using sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with 2-hydroxy-(3-((1-H-indol 3-yle)phenyl) methyl) 1-H-indol (2-HIYPMI). *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1229–1234.
- Karababa, H., 2011. Yarıklı Kuvars Tüp-Alevli AAS Kullanılarak Kurşun Ve Kadmiyum Tayini İçin Duyarlı Analitik Yöntem Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla, Türkiye.
- Karadaş, C., Turhan, O., Kara, D., 2013. Synthesis and application of a new functionalized resin for use in an on-line, solid phase extraction system for the determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 141, 655–661.
- Karaman, G., 2011. Yarıklı Kuvars Tüp Atom Tuzağı Ve Metal Kaplamalar Kullanarak Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometriyle Gümüş Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Ortadoğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, Türkiye.
- Karimi, H., Ghaedi, M., 2008. Investigation of seasonal physical and chemical fluctuations of the Bouyer Ahmad springs, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 2027–2033.
- Kartal, A. A., 2004. Amberlite XAD 2000 Reçinesi ile Dolgulu Kolonda eser Düzeydeki Kurşun, Demir ve Kromun zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, Türkiye.
- Kazi, T.G., Jalbani, N., Kazi, N., Jamali, M.K., Arain, M.B., Afridi, H.I., Kandhro, A., Pirzado, Z., 2008. Evaluation of toxic metals in blood and urine samples of chronic renal failure patients, before and after dialysis. *Renal Failure*, 30,737–745.
- Kazi, T. G., Khan, S., Baig, J. A., Kolachi, N. F., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Kumar, S., & Shah, A. Q., 2009. Separation and preconcentration of aluminum in parenteral solutions and bottled mineral water using different analytical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 780–785.
- Kendüzler, E., Türker, A.R., 2003. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572. *Analytica Chimica Acta*, 480, 259–266.
- Kendüzler, E., 2003. Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini (Doktora Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Khoder, M. I., Hassan, S. K., & El-Abssawy, A. A., 2010. An evaluation of loading rate of dust, Pb, Cd, and Ni and metals mass concentration in the settled surface dust in domestic houses and factors affecting them. *Indoor and Built Environment*, 19, 391–399.

- Kuban, P., Guchardi, R., Hauser, P.C., 2005. Trace-metal analysis with separation methods. *Critical Reviews Analytical Chemistry*, 24, 192–198.
- Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Biyareh, M., Kokhdan, S., Soylak, M., 2011. Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as chelating agent in some food samples. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 208–214.
- Mashhadizadeh, M., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoaie, I., Ardakani, M., Karimi, M., 2008. Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 885–888.
- Mashhadizadeh, M., Amoli-Diva, M., Shapouri, M.R., Afruzi, H., 2014. Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Food Chemistry*, 151, 300–305.
- Mertz, A., 1987. Trace elements in human and animal nutrition fifth Ed. Academic Press. Newyork.
- Mizuike, A., 1983. Enrichment techniques for inorganic trace element analysis. *Springer*. Newyork.
- Narin, I., Soylak, M., 2003. Enrichment and determination of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II), and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelate by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination. *Analytica Chimica Acta*, 493, 205–210.
- Osmanbaşıoğlu, M., 2011. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Yarıkli Kuvars Tüp Atom Tuzağı Kullanarak Telluryum Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Ortadoğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, Türkiye.
- Onianwa, P. C., Adeyemo, A. O., Idowu, O. E., & Ogabiela, E. E., 2001. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemistry*, 72, 89–95.
- Özcan Göllü S., Satiroğlu N., Soylak M., 2010. Column Solid Phase Extraction of Iron(III), Copper(II), Manganese(II) and Lead(II) İons Food and Water Complex on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2401-2406.
- Özcan, G. S., 2010. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Özkaynak S., 2014. Türkiyede Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Eser Element Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye.
- Pereira, A.S., Ferreira, G., Caetano, L., Martines, M.A.U., Padilha, P.M., Santos, A., Castro, G.R., 2010. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water

- sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 399–403.
- Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A.R., Dastyar, T., 2010. Silica gel–polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81, 773–777.
- Pourjavid, M.R., Sehat, A.A., Arabieh, M., Yousefi, S., Hosseini, M. H., 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 on synthesized graphene oxide. *Materials Science and Engineering C*, 35, 370–378.
- Sarma, L.S., Kumar, J.R., Reddy, K.J., & Reddy, A.V., 2005. Development of an extractive spectrophotometric method for the determination of copper(II) in leafy vegetable and pharmaceutical samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (PPT). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5492–5498.
- Saygı, K.Ö., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Türleştirilmesi (Doktora Tezi). *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, Türkiye.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman T.A., 1997. Enstrümantal Analiz. Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2012. Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Soylak, M., & Dogan, M., 1996. Column preconcentration of trace amounts of copper on activated carbon from natural water samples. *Analytical Letters*, 29, 635–643.
- Soylak, M., Ercan, Ö., 2009. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1527–1531.
- Şık, A.İ., 2011. Yarıklı Kuvars Tüp Ve Metal Kaplama Kullanılarak Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Metal Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, Türkiye.
- Tanak, G. A., 2006. Samsun Çevresinde Yetişen Bazı Yeşil Bitkilerdeki Ağır Metallerin Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, Türkiye.
- Tanrıverdi, N., 2012. Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Kurşun Tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, Türkiye.
- 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.

- Tokalioğlu, S., Gürbüz, F., 2010. Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction. *Food Chemistry*, 123, 183–187.
- Tokman, N., 2007. The use of slurry sampling for the determination of manganese and copper in various samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 87–94.
- Vellaichamy, S., Palanivelu, K., 2011. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1131–1139.
- Wadhwa, S., Tüzen, M., Kazi, T., Soylak, M., Hazer, B., 2014. Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol block copolymer for the solid phase extraction of lead and copper in water, baby foods, tea and coffee samples. *Food Chemistry*, 152, 75–80.
- Watling, R.J., 1978. Use Of A Slotted Tube For Determination Of Lead, Zinc, Cadmium, Bismuth, Cobalt, Manganese And Silver By Atomic-Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 97, 395–398.
- Xiang, G., Zhang, Y., Jiang, X., He, L., Fan, L., Zhao, W., 2010. Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 521–525.
- Yalçınkaya, Ö., 2010. Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/ Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/ Bor Oksit Nano Malzemeleri Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini (Doktora Tezi). *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- Yamini, Y., Hassan, J., Karbasi, M.H., 2004. Solid-phase extraction of copper with cupron on octadecyl silica cartridge and its determination with atomic absorption. *Microchimica Acta*, 148, 305–309.
- Yang, G., Fen, W., Lei, C., Xiao, W., Sun, H., 2009. Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 44–49.
- Yıldız, A., ve Genç, Ö., 1993. Enstrümantal Analiz. 69. baskı, sayfa: 121-155, Ankara.
- Yıldız, O., Cıtaç, D., Tuzen, M., Soylak, M., 2011. Determination of copper, lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiosemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 458–463.
- Yılmaz, V., 2006. Amberlite XAD-1180/tan Çelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini (Yüksek Lisans Tezi). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye.
- Yılmaz, V., Hazer, O., Kartal, Ş., 2013. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta*, 116, 322–329.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Diğdem TRAK
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 24.06.1990



<u>Eğitim Durumu</u>		<u>Yıl</u>
Lise	: Süleyman Nazif YDA. Lisesi	2008
Lisans	: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans	: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı	2015

