

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TOKSİK ESER METALLERİN POLİMERİK
REÇİNELER
KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AAS İLE
TAYİNİ**

İrfan TİMÜR

**Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ- 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)
FÜBAP-PROJE NO: 1633

TOKSİK ESER METALLERİN POLİMERİK
REÇİNELER
KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AAS İLE
TAYİNİ

İrfan TİMÜR

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ELAĞIĞ - 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOKSİK ESER METALLERİN POLİMERİK REÇİNELER
KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

İrfan TİMÜR

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Tez yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye: Prof. Dr. Candan HAMAMCI

Üye: Doç. Dr. İbrahim YILMAZ

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni yönlendirmekle birlikte, sonuçların değerlendirilmesinde büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneyisel çalışmalarımın başından itibaren bana her aşamada katkıda bulunan değerli arkadaşlarım Nagihan Mehpare KARAASLAN ve Olcay KAPLAN' a, yine bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşlarım Cemile ÖZCAN ve Muharrem İNCE' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince daima yanımda oldukları için ailemin tüm bireylerine sonsuz teşekkür ediyorum.

İrfan TİMÜR

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ.....	VI
KISALTMALAR LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ROLÜ.....	2
2.1.Kurşunun Canlı Metabolizmasındaki Rolü.....	2
2.2. Nikelin Canlı Metabolizmadaki Rolü.....	6
3. ANALİZ METODLARI.....	8
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	8
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	9
3.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları.....	9
3.1.2.1. Oyuk Katot Lambaları.....	10
3.1.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	12
3.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırmacı.....	12
3.1.3.1. Alevli Atomlaştırmacı.....	13
3.1.3.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar.....	14
3.1.3.2.1. Alev Tipleri.....	15
3.1.3.2.2. Alevin Yapısı.....	16
3.1.3.2.3. Sıcaklık Profilleri	17
3.1.3.2.4. Alev Absorbans Profilleri.....	17
3.1.3.2.5. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar.....	18
3.1.4. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)	19
3.1.5. Dedektör.....	19
3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı	19
3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)	20
3.3.1. Kimyasal Girişimler.....	20
3.3.2. İyonlaşma Girişimleri.....	21
3.3.3. Spektral Girişimler.....	21
3.3.4. Fiziksel Girişimler.....	22

	Sayfa No
3.3.5. Zemin Girişimleri.....	23
3.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler.....	23
3.5.1. Gözlenebilme Sınırları.....	23
3.5.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	24
3.5.3. Tayin Sınırı.....	25
3.5.4. Dinamik Aralık	25
3.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı	25
3.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	25
3.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	26
3.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	26
4. ÖNDERİŞTİRME (ZENGİNLEŞTİRME)	27
4.1. Eser Verim.....	27
4.2 Önderiştirme Faktörü.....	28
4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	28
4.4. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı.....	29
4.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri.....	29
4.5.1. Katı Faz Ekstarksiyonu ile Önderiştirme.....	31
4.5.1.1. Aktif Karbon ile Zenginleştirme	32
4.5.1.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon	34
4.6. Katı Faz ekstraksiyonu ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	34
5. MATERYAL-METOT.....	37
5.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler.....	37
5.2. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması.....	37
5.2.1. Nikel ve Kurşun Standart Çözeltilerinin Hazırlanması.....	38
5.2.2. Tampon Çözeltisinin (pH 1.6-5.5) Hazırlanması.....	38
5.3. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması.....	38
5.3.1. Önderiştirme İşlemi.....	39
5.4. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	40
5.5. Örneklerin Temini.....	41
5.6. Deney Sonuçları.....	41
5.6.1. pH Aralığının Belirlenmesi.....	41
5.6.2. Karıştırma Süresinin Belirlenmesi.....	42
5.6.3. Örnek Hacminin Belirlenmesi.....	42
5.6.4. Optimum Son Hacim Miktarının belirlenmesi.....	43

	Sayfa No
5.7. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi.....	44
5.8. Doğal Su Örneklerinde Pb ve Ni Tayini.....	45
6. SONUÇ ve TARTIŞMA	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Cihazının Şeması.....	9
Şekil 3.2. Atomlar Tarafından Bir Rezonans Çizgisinin Absorpsiyonu.....	10
Şekil 3.3. Bir Oyuk Katot Lambasının Yan Kesiti.....	11
Şekil 3.4. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.....	12
Şekil 3.5. Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler.....	13
Şekil 3.6. Ön Karıştırmasız Yakıcılar.....	14
Şekil 3.7. Ön Karıştırmalı Yakıcı.....	14
Şekil 3.8. Laminar Akışlı Bek.....	15
Şekil 3.9. Bir Alevin Bölgeleri.....	16
Şekil 3.10. Bir Doğal Gaz/Hava Alevinin Sıcaklık Profili (°C).....	17
Şekil 3.11. Üç Elementin Alev Absorbans Profili.....	18
Şekil 4.1. Herhangi Bir Örneğe Tayin İçin Uygulanabilecek İşlem Basamakları.....	30
Şekil 5.1. Önderiştirmede kullanılan polimerik reçinenin formülü.....	38
Şekil 5.2. Önderiştirme İşlemi Basamakları.....	39
Şekil 5.3. Ni İçin Kalibrasyon Grafiği.....	40
Şekil 5.4. Pb İçin Kalibrasyon Grafiği.....	40
Şekil 5.5. En Uygun pH Aralığının Belirlenmesi.....	41
Şekil 5.6. Optimum Karıştırma Süresinin Belirlenmesi.....	42
Şekil 5.7. Optimum Örnek Hacminin Belirlenmesi.....	43
Şekil 5.8. En Uygun Son Hacmin Tayini.....	44
Şekil 5.9. Önderiştirmeden Sonraki Pb Grafiği.....	44
Şekil 5.10. Önderiştirmeden Sonraki Ni Grafiği.....	45

TABLolar LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 2.1. Literatürde Doğal Sularda Kurşun Tayini İçin Yapılan Çalışmalar	5
Tablo 2.2. Literatürde Doğal Sularda Nikel Tayini İçin Yapılan Çalışmalar.....	7
Tablo 3. 1. Alevin Özellikleri.....	16
Tablo 3.2. Bazı Elementlerin Farklı Metodlarla Gözlenebilme Sınırları	23
Tablo 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Temel Karşılaştırma Kriterleri	32
Tablo 4.2. Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu	33
Tablo 5.1. Ölçümlerle İlgili Parametreler.....	37
Tablo 5. 2. Farklı pH Değerlerinde Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	38
Tablo 5.3. Farklı pH' larda Tampon Hazırlanması.....	38
Tablo 5.4. Elazığ Çevresinde Alınan Su Örneklerinde Bulunan Metal Miktarı (ppb).....	45

KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
PAR	4-(2-Pridilazo) resorcinol
PAN	1-(2-Pridilazo)- 2- naftol
APDC	Amonyum Prolidin Ditiyokarbomat
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ICP-MS	İndüktİf Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
STAT	Atom Tutucu Yarıkli Kuartz Tüp
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınli Atomik Atomik Spektrofometresi
ICNCM	İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite
IARC	Uluslararası Kanseri Araştırma Kurumu
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi
EBL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
DDTC	Sodyum Difenil Ditiyokarbomat
APDC	Amonyumpirolidinditiyokromat
NAA	Nötron Aktivasyon Analiz
MIBK	Metilizobütilketon
mL	Mililitre
ng	Nanogram
Kupferron	N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOKSİK ESER METALLERİN POLİMERİK REÇİNELER KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

İrfan TİMUR

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

2009, Sayfa: 62

Dünya sağlık örgütü ve benzeri ulusal ve uluslar arası kuruluşlar içme suyunda müsaade edilen Pb derişimini 20 µg/L' ye ve Ni derişimini 20 µg/L' ye çekmişlerdir. Eser düzeydeki metallerin tayini için en çok kullanılan metod olan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin (FAAS) duyarlılığı bu çok küçük konsantrasyonların altında olduğu bilinmektedir. Doğru, kesin ve bağıl olarak hem ucuz hem de kolay kullanım avantajlarına sahip olan FAAS' nin tek dezavantajı olan yeterli olmayan duyarlılığı genellikle önderiştirme metotları kullanılarak giderilmektedir. Literatürde bu amaçla; aktif karbon, amberlite XAD polimerik reçineleri, çitosan, zeolit, kil, silikajel gibi adsorbanlar; PAR, PAN, Oxin, Kupferron, APDC ve 1,10 Fenantrolin gibi ligandlarla birlikte kullanılarak önderiştirme yapılmıştır. Özellikle ligand kullanımına gerek olmadan doğrudan kullanılabilme özeliğine sahip olan polimerik reçinelere olan ilgi günümüzde daha da artmaktadır.

Bu çalışmada, klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen sülfonamid esaslı modifiye reçine adsorban olarak kullanılmıştır. Önderiştirme basamaklarında verimi etkileyebilen parametreler araştırıldı. Optimum pH' ın 2.8, karıştırma süresinin 30 dk ve elüsyon hacminin ise 3 ml olduğu bulundu. Böylece elde edilen optimum şartlar kullanılarak geliştirilen önderiştirme metodu STAT-FAAS yardımıyla ppb düzeyindeki Pb ve Ni in tayininin yapılması başarıldı.

Optimize edilen önderiştirme metodunun doğal sulara uygulanmasıyla elde edilen değerler Pb ve Ni için sırasıyla, Keban baraj suyunda 2.0-4.0, karakaya baraj suyunda 1.5-4, Hazar göl suyunda 2.0-10 ve laboratuar musluk suyunda 8.0-4.0 ppb dir.

Anahtar kelimeler: Önderiştirme, kurşun, nikel, su, atomik absorpsiyon

ABSTRACT

Master Thesis

PRECONCENTRATION OF TOXIC TRACE METALS USING POLIMERIC RESIN AND THEIR DETERMINATIONS BY AAS

Irfan TIMUR

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2009, Page: 62

World Health organization and similar national and international organizations established both Pb and Ni concentrations in drinking water as 20 µg/L. Although flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is used commonly for trace metal analysis, the sensitivity of this method is lower than such low levels. This disadvantage of FAAS that is reliable, precise and economical, can be improved by using preconcentration methods. In the literature, adsorbents such as activated carbon, amberlite XAD resin, chitosan, zeolite, clay and silicagel are used together with complexing reagents including PAR, PAN, oxine, cupferron, APDC and 1,10-phenanthroline. Particularly, interest in polymeric resins having direct usage without any complexing reagent is increased nowadays.

In this study, a modified polymeric resin that is synthesized by reaction of chlorosulfonated polystyrene and remazol black B. was used as adsorbent. The parameters that can affect the recovery in preconcentration steps were examined. It was observed that the optimum parameters are pH=2.8 for both Pb and Ni, contact time=30 min and elution volume=3.0 ml. The optimized method was applied to the natural mineral water samples together with slotted tube atom trap-AAS. Consequently, Pb and Ni concentrations were found to be (as ng ml⁻¹) 2.0-4.0 for Keban dam lake, 1.5-4.0 for Karakaya dam lake, 2.0-10.0 for Hazar lake and 8.0-4.0 for tap water of university lab.

Keywords: Preconcentration, lead, nickel, water, atomic absorption

1. GİRİŞ

Halk ve çevre sağlığı yönünden büyük bir öneme sahip olan eser düzeydeki ağır metallerin duyarlı ve doğru tayinine olan gereksinim, ileri teknoloji ürünlerinin kullanılmasının yaygınlaşmasıyla gün geçtikçe artmaktadır. Eser düzeydeki metallerin tayini amacıyla atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) yaygın olarak kullanılmaktaysa da, bazen örneklerdeki eser metallerin konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisinin (FAAS) duyarlılığının altındadır. Bu dezavantaj; genellikle önderiştirme ve ayırma metodları kullanılarak giderilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, aktif karbon üzerine adsorpsiyon ve yine adsorpsiyon temeline dayanan katı faz ekstraksiyonu bu amaçla kullanılan önderiştirme teknikleridir. Bunlardan adsorpsiyon tekniği, gerek önderiştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metodlardan daha çok avantaja sahiptir. Litaretürde adsorpsiyon amacıyla; aktif karbon, amberlite XAD polimerik reçineleri, çitosan, zeolit, kil, silikajel en çok kullanılan adsorbanlardır. Önderiştirme metodlarının çoğunda, hem önderiştirme verimini arttırmak hem de seçicilik kazandırmak için genellikle bir kompleksleştirici reaktif ile analiz edilecek metalin kompleksi oluşturulur. Bu amaçla PAR, PAN, oxin, kupferron, APDC, ksilenol sarısı, 1,10 fenantrolin gibi ligandlar kullanılır.

Ancak önderiştirme basamağında ligandın kullanılması en azından zaman açısından dezavantajlı görüldüğünden ligandsız adsorbanların elde edilmesi yönüne gidilmektedir. Böyle çalışmalarda, ligand bir fonksiyonel grup olarak polimerik bir reçine üzerine kimyasal olarak önceden tutturulmaktadır.

Bu çalışmada, klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen sülfonamid esaslı modifiye reçine adsorban olarak kullanılmıştır. Maksimum verimle önderiştirme işleminin başarılması için pH, karıştırma süresi, elusyon hacmi, örneğin başlangıç hacmi gibi parametreler çalışılmıştır. Böylece elde edilen optimum şartla kullanılarak ppb düzeyindeki Pb ve Ni' nin tayininde kullanılacak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Atom tutucu yarıklı tüp (STAT) ile daha önceki çalışmalarda başarılan Pb için yaklaşık 7 katlık duyarlık artışı da kullanılarak doğal sulardaki 1 ppb den daha düşük derişimlerin bile tayinine imkan veren bir önderiştirme metodu geliştirilmiştir.

Optimize edilen önderiştirme metodunun doğal sulara uygulanmasıyla elde edilen değerler Pb ve Ni için sırasıyla, Keban Barajı suyunda 2.0 - 4 ppb, Karakaya Barajı suyunda 1.5-4.0 ppb, Hazrar Göl suyunda 2.0-10 ppb ve Fırat Üniversitesi musluk suyunda 8-4 ppb konsantrasyon değerleri bulundu.

2. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ÖNEMİ

Ağır metallerin doğada çeşitli formları yüksek konsantrasyonda alındığında canlıların biyolojik yapısını bozabildikleri bilinmektedir, hatta bunlardan bazılarının uzun süre maruz kalınması halinde kansere de neden olabildikleri veya kısa süreliğine de olsa yüksek dozda maruz kalınması ise direkt ölümle sonuçlanabilmektedir.

Normal insan dokularında 40' tan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik role sahip olanlarına gerekli elementler denir. Çeşitli ortamlarda, bileşikler konsantrasyonlarına bağlı olarak major, minör ve eser olmak üzere 3' e ayrılırlar. Majör bileşenler; konsantrasyonu % 0.1' den daha büyük bileşenleri ifade ederken, minör bileşen terimi; konsantrasyonu % 0.1 ile 100 ppm arasında olan derişimler için kullanılır. Eser bileşenler ise; konsantrasyonu 100 ppm' den küçük olanları ifade etmektedir. Son zamanlarda ppb düzeyindeki derişimler için ultra eser terimi de kullanılmaktadır.

İnsan dokusunda majör düzeyde bulunan elementler Ca, P, Na, Cl, S ve Mg' dir.

Eser elementler (< 100 ppm) üç sınıfa ayrılabilirler:

1. Gerekli eser elementler: Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
2. Gerekli olmayan, tedavi amacıyla kullanılan eser elementler: Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt.
3. Gerekli olmayan toksik elementler: Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te, Ti.

Gerekli eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [1]. Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini etkiler. Gerekli ve gerekli olmayan bütün eser elementlerin organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde istenmeyen etkilerinin olduğu belirtilmiştir [2]. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.1. Kurşunun Canlı Metabolizmasındaki Rolü

Kurşunun erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallerdendir. Benzin (yakın zamanda kaldırıldı), teneke kutu kapakları, kalay-kurşun alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler, içme suyu şebeke boruları Pb' nin önemli kullanım alanlarıdır. Ayrıca kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun içerir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı

esnasında uygulanan işlemler illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır.

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla; solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere de sahip bir metaldir.

Kurşunun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir [1]. Son zamanlarda Pb' nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir [3]. Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4].

Pb zehirlenmesinin belirtilerinden olan kansızlık, karın boşluğunda sancı, nöropati, verimsizlik ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir. Günümüzde, Pb yayan kaynaklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı),
- 2- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi,
- 3- Gıda için kullanılan teneke kutularının lehimlenmesi,
- 4- Pb temelli boyalar (1940' a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$),
- 5- Seramik sır tabakası (SiO_2 e PbO katkı olarak).

Ağız yoluyla alınan Pb' nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda ise % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [2]. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır (% 1.3 ± 0.8). Solunumla alınan Pb' nin ise % 30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb' nin % 99' u eritrositlerde % 1' i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kanın Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb' yi yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb' nin plesental bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb' nin % 99' dan fazlası iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb' nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetdeki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P' nin normalden az alınması vücut dokularında Pb' nin alıkonulmasını artırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb' nin toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları

kontrol grubuna göre 20 kat artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe' den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0.5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazmanın Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Kemiklerdeki Pb' nin hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir.

Pb zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatı meydana gelmektedir. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb' nin merkezi sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır [5].

İnsan ve hayvanların metalleri alma kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için ppm düzeyinde toksik olan Pb' nin biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır [1, 6]. Çeşitli doğal su örneklerinde tayin edilen Pb derişimleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Literatürde doğal sularda kurşun tayini için yapılan çalışmalar.

Su türü	Önderiştirme Tekniği	Analitik metod	Pb ng.mL ⁻¹	Kaynak
Deniz	Katı faz ekstraksiyonu-APDC/MIBK	ICP-MS	206.9	7
Göl	Katı faz ekstraksiyonu -Aktif karbon carbon	STAT-FAAS	1.5	8
Dere			2.4-2.6	
İçilebilir			1.1	
Musluk			1.1-6.0	
Deniz	Birlikte çöktürme -Cu-MBT	FAAS	13	9
Musluk			<1.08	
Kuyu			<1.08	
Musluk		DP-ASV	1.09	10
Göl			3.68	
Deniz (körfez)	Katı faz ekstraksiyonu -Chelex-100	ICP-AES	0.64-5.18	11
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2-DHP	FAAS	4.5-10.3	12
Musluk			10.5	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -chromosorb 108	FAAS	4.6	13
Nehir			3.7	
Musluk	Ekstraksiyon NaDDTC-CCl ₄	GFAAS	1.13	14
Nehir			1.44	
Göl			0.97	
Deniz			0.48	
Musluk	APDC-çöktürme	ICP-AES	0.072	15
Deniz			4.6-4.8	
Göl			ND	
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu –Aktif karbon	GFAAS	2.4-4.9	16
İçme	Katı faz ekstraksiyonu -polimerik mikrotanecik	GFAAS	ND	17
Musluk			ND	
Göl			0.82	
Deniz			0.77	
Açık deniz			0.78	
Baraj gölü	Katı faz ekstraksiyonu -polymeric sorbent	FAAS	1.80-2.05	18
Musluk			1.25-7.40	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -PAN/Amborsorb 563 resin	FAAS	BDL-21	19

2.2. Nikelin Canlı Metabolizmadaki Rolü

Nikelin alerjiye neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki [20], bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine olan ilgiyi arttırmıştır. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990' da yayınlanan bir raporla [21] ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" aşağıdaki kararları vermiştir.

- 1) Nikel sülfat ve nikel sülfür bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.
- 2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.
- 3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında mücade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bunu 20 ppb olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS' de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [9, 22]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır. Daha önceki çalışmalarda, kupferron-Ni kompleksi aktif karbon üzerinde adsorplanarak sebze, meyve ve su örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştır [23-25].

Yetişkin bir insanın günde en az 2 lt su içtiği dikkate alındığında, suda toksik eser elementlerin tayinlerinin yapılmasının önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Litaretürde, doğal sularda nikel tayini için bulunan sonuçlar Tablo 2.2' de verilmiştir. Bu amaçla kullanılan analiz metodları Bölüm 3' te verilmiştir.

Tablo 2.2. Literatürde doğal sularda nikel tayini için yapılan çalışmalar.

Su Türü	Önderiştirme Tekniği	Ölçüm Tekniği	Ni, ng.mL ⁻¹	Kaynaklar
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-XAD-2	FAAS	76 (1.3 µM)	26
Nehir			447 (7.6 µM)	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	3.1	27
Nehir			2.6-3.6	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	1.2	28
Nehir			73-112	
Taze	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	0.19-1.53	29
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	ICP-AES	0.96	30
Nehir			6.34	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD2	FAAS	0.74	31
Nehir			7.63	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	UV-Vis. Spect.	0.46-0.94	32
Kuyu			1.6	
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	GFAAS	5.1-19.3	33
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon (XAD-4)	FAAS	6.0-10.4 (5.9-11.0)	34
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	1.0-5.0	35
Göl			15	
Baraj gölü-nehir			2.0	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	ICP-AES	3.1-4.25	36
Nehir			1.49-1.80	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	2.2-8.1	37
Delta		GFAAS	0.2-2.5	38
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-C ₁₈	HPLC(AAS)	31.5(30.2)	39
Nehir			48.4(49.8)	
Nehir	poli(N-izopropilakrilamit)	ICP-MS	2.05	40
Mineral	Katı faz ekstraksiyonu-polivinil pirolidin	GFAAS	25	41
Deniz			43	
Deniz	Katı faz ekstraksiyonu -silikajel	ETAAS	2.34	42
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	5.19	43
Nehir			0.11	
Deniz			0.10	
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	2.87	44
Nehir			4.88	
Deniz			4.51	
Musluk	Bulutlanma noktası	UV	Not detected	45
Nehir			10.4	
Deniz			12.2	
Musluk		Voltametri	0.51-3.02	46
Musluk		Voltametri	0.37 (6.3 nM)	47
Nehir			0.48 (8.2 nM)	
Musluk		Voltametri	0.53 (8.9 nM)	48
Nehir			0.94 (16 nM)	
Elazığ şehir musluk suyu	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	3.0±0.4	49
Üniversite suyu			3.0±0.3	
Keban musluk suyu			3.0±0.4	
Karakaya baraj gölü			4.0±0.5	
Mineral suyu			10.0±1.0	
Hazar gölü			12±1.0	

3. ANALİZ METODLARI

Eser metallerin analizi için, alevli atomik absorpsiyon (soğurma) spektroskopisi (AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik emisyon spektroskopisi, atomik flouresans spektroskopisi, grafit fırınlı atomik flouresans spektroskopisi kullanılabilir. Ancak alevsiz AAS' deki intefereans problemi ve diğfer metodların gerek yatırım gerekse işletme yönünden pahalı olması nedeniyle, alevli AAS' ye olan rağbet devam etmektedir. Alevli AAS' deki duyarlık dezavantajı ise önderiştirme yöntemleriyle giderilebilmektedir.

Bu çalışmada, geliştirilen önderiştirme tekniğı alevli AAS ile birlikte kullanıldığından alevli AAS hakkında kısaca bilgi verilecektir.

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir.

Atomik absorpsiyon pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, bazı yan etkileri bu pikleri genişletir. Bu etkiler başlıca;

Doğal genişleme: Doğal genişleme atomun E_1 , E_2 gibi enerji seviyelerindeki belirsizlikten ileri gelir. Bu seviyelerdeki belirsizlik, enerji belirsizlikleriyle, elektronun bu seviyelerdeki kalma süreleri çarpımı kadardır. Bu şekildeki genişleme çok küçük olur, 10^{-5} nm kadardır ve öteki genişlemeler yanında ihmal edilebilir.

İzotop genişlemesi: İzotop genişlemesi söz konusu elementin izotoplarının olması halinde görülür. Bu şekilde meydana gelen genişleme 10^{-4} nm kadardır.

Stark ve zeeman genişlemesi: Stark ve zeeman genişlemeleri, atomların elektron düzenimlerinin elektrik (stark) ve mağnetik (zeeman) alanlarda değışmesinden ileri gelir. Bu şekildeki genişleme 0.005 nm kadardır.

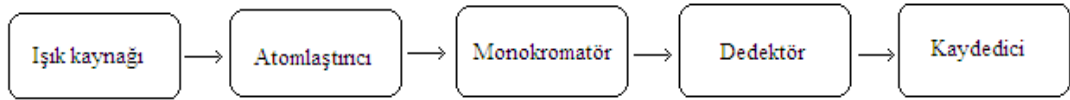
Doppler genişlemesi: Doppler genişlemesinde, ışığın kaynağına doğru giden atomların absorbladıkları ışınların dalga boyları büyür, ters yönde gidenlerin absorbladıkları ışınlarıinki ise küçülür. Böylece absorpsiyon daha geniş bir aralıkta olur.

Çarpışma ile genişleme: Çarpışma genişlemesi, temel halde bulunan ve tayini yapılan atomlarla öteki atom veya moleküllerin çarpışmalarından ileri gelir. Çarpışma sonucu temel

halde bulunan atomlar farklı enerji seviyelerine çıkarlar ve dolayısıyla farklı ışınlar absorplanır. Sıcaklık ve basınç yükselmesi çarpışmayı arttıracığından genişlemeyi de artırır.

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

AAS' nin en önemli bileşenleri Şekil 3.1' de de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması.

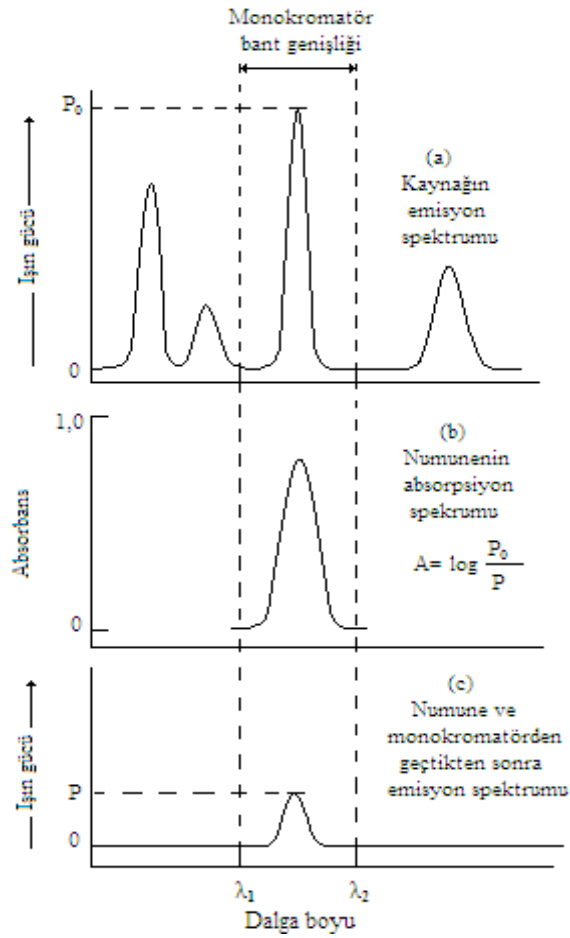
3.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm' deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtrelerle veya nispeten ucuz monokromatörlerle süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha küçük olacak şekilde seçilir.

Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırıcı sıcaklığının altında tutulur. Şekil 3.2 (a), dört dar

çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektrumunu gösterir. Uygun filtre veya monokromatör ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil 3.2 (b), λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumunu gösterir. Bant genişliğinin, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyük olduğuna dikkat ediniz. Şekil 3.3 (c)' de gösterildiği gibi, kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 ' dan P ' ye düşer; absorbans, örnekteki analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak ilişkili olan ($\log P_0/P$) ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerektirir.

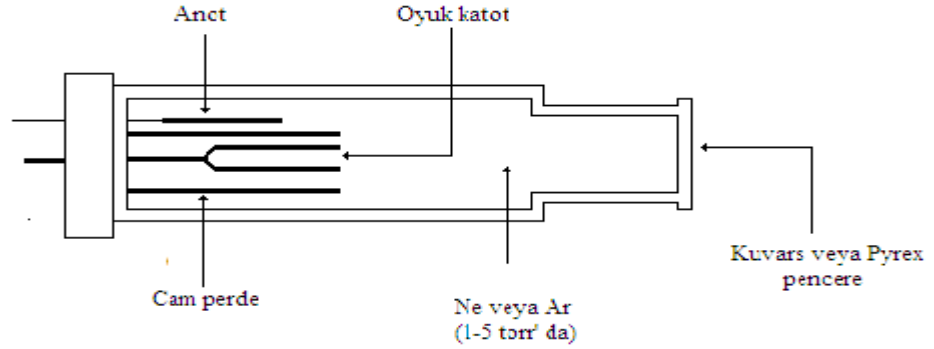


Şekil 3.2. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.

3.1.2.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en çok oyuk katot lambaları tercih edilir. Şekil 3.3' te gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot,

oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.



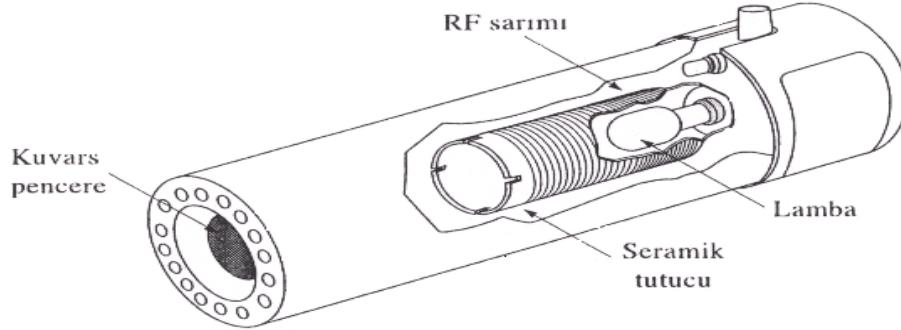
Şekil 3.3. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti.

Anot ile katot arasında 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Daha sonra bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda (monokromatik) ışımaya yayarlar. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. Bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

3.1.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları



Şekil 3.4. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.

Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL), As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir.

Elektrotsuz boşalım lambaları, elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar, oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. 15 veya daha fazla element için elektrotsuz boşalım lambaları mevcuttur. Performansları oyuk katot lambaları kadar iyi değildir. Şekil 3.4, 27 MHz' lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.

3.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS' de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5' e ayrılır:

- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı

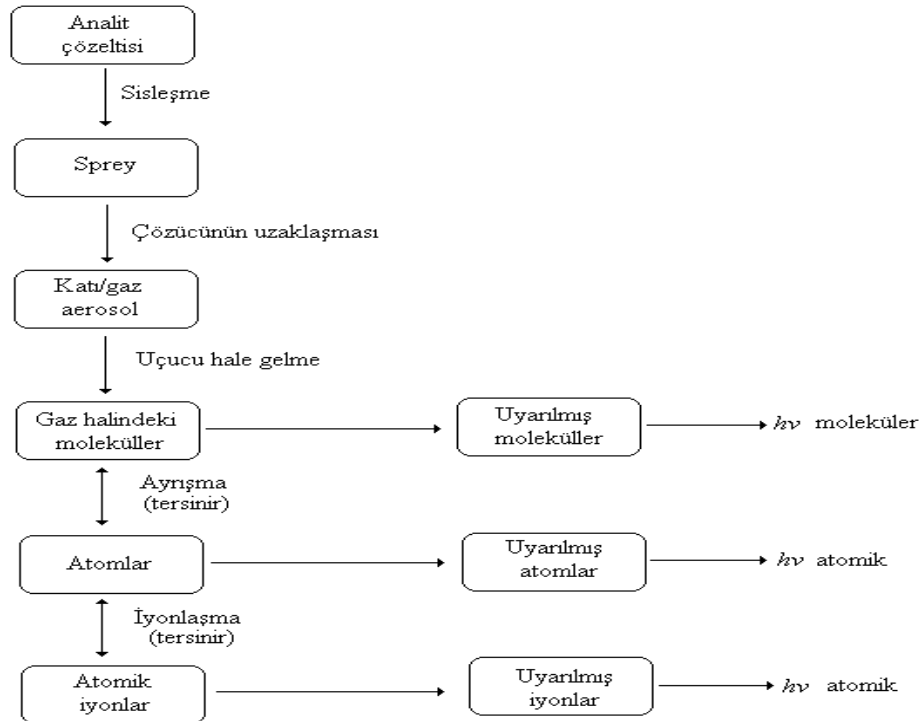
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

3.1.3.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, 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 3.5’ de belirtildiği gibi, alevin ısısıyla 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.



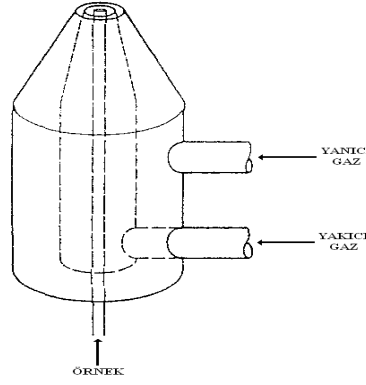
Şekil 3.5. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

3.1.3.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar

Alevli AAS’ de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

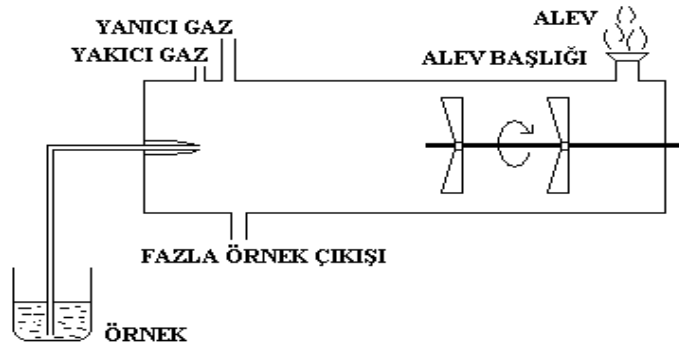
- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

Şekil 3.6’ da görülen ön karıştırmasız yakıcılarda; örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar.



Şekil 3.6. Ön karıştırmasız yakıcılar.

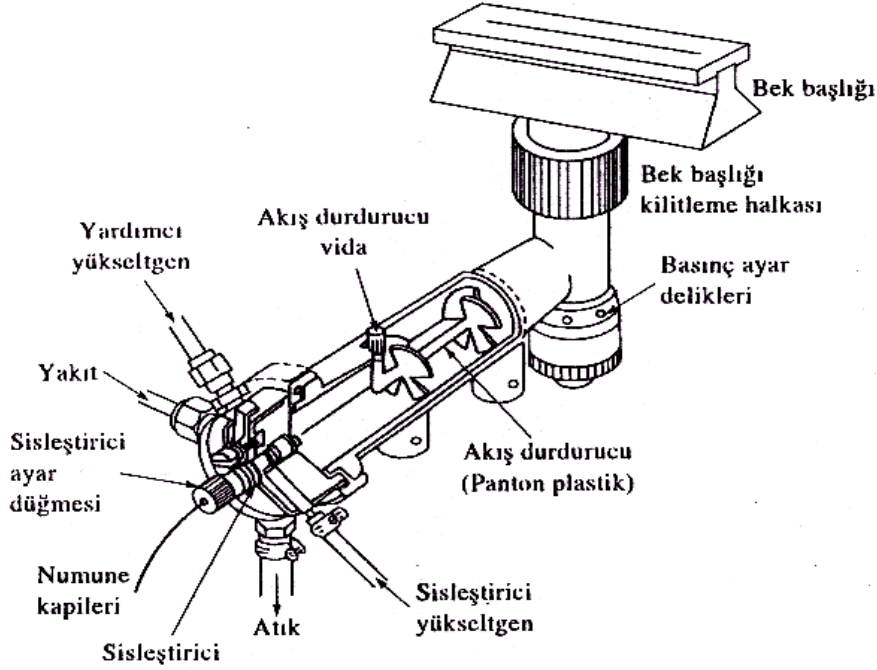
Ön karıştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 3.7’ de ön karıştırmalı sistemin şeması görülmektedir.



Şekil 3.7. Ön karıştırmalı yakıcı.

Şekil 3.7’ de görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte,

uzun bir ışıın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 3.8’ deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 3.8. Laminar akışlı bek.

3.1.3.2.1. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitroz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Tablo 3.1’ de belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

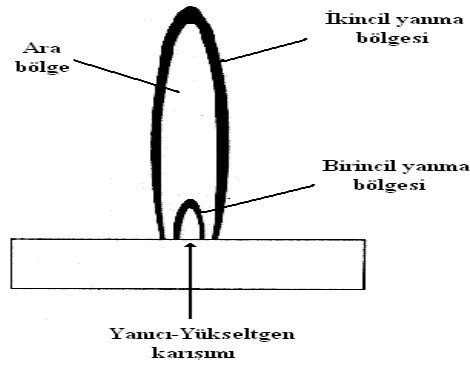
Tablo 3. 1. Alevin özellikleri.

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

3.1.3.2.2. Alevin Yapısı

Bir alevin önemli bölgeleri Şekil 3.9’ da gösterildiği gibi, birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yakıcı oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağlıdır.

Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden de alev spektroskopisinde nadiren kullanılır.



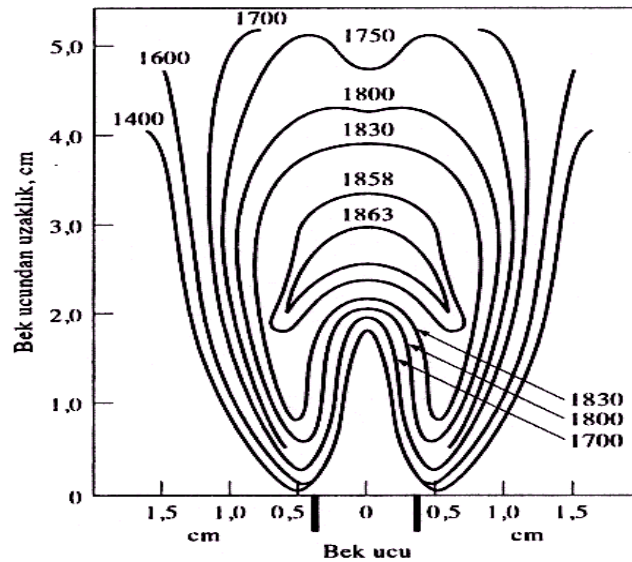
Şekil 3.9. Bir alevin bölgeleri.

Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopide alevin en yaygın şekilde kullanılan kısmıdır. İkincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır.

Bir alev profili (Profil, belli parametreler bakımından benzer değerlere sahip olan alev bölgelerinin gösterildiği, bir dış hat eğrisidir.), alevin farklı kısımlarında yürüyen işlemler hakkında bilgi verir. Bu parametrelerden bazıları, sıcaklık, kimyasal bileşim, absorbands, ışın veya floresans şiddetidir.

3.1.3.2.3. Sıcaklık Profilleri

Atomik spektroskopide gözlenen tipik bir alevin sıcaklık profili Şekil 3.10' da gösterilmektedir. Maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2.5 cm yukarısında görülür. Özellikle emisyon yöntemlerinde bütün kalibrasyon ve analitik ölçme işlemlerinde giriş slitinin önüne alevin aynı kısmının odaklanması için özen gösterilmelidir.

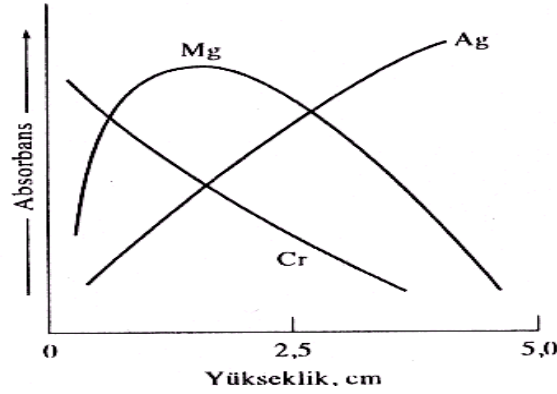


Şekil 3.10. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C).

3.1.3.2.4. Alev Absorbans Profilleri

Mg, Ag ve Cr' nin tipik absorbans profilleri Şekil 3.11' de gösterilmektedir. Magnezyum, iki zıt etki sebebiyle, aşağı yukarı alevin ortasında bir absorbansta maksimum gösterir. Tabandan uzaklaştıkça absorbanstaki artış, alev ısısına daha uzun maruz kalarak oluşan magnezyum atomları sayısındaki artıştan ileri gelir, ikinci yanma bölgesine ulaşıldığı zaman, kayda değer miktarda magnezyum yükseltgenmeye başlar ve absorbansın azalmasına neden olur. Çünkü oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyunda absorpsiyon yapmaz. Maksimum analitik duyarlılık elde etmek için, maksimum absorbans elde edilinceye kadar

alev, ışın yoluna göre aşağıya ve yukarıya hareket ettirilmelidir.



Şekil 3.11. Üç elementin alev absorbands profili.

Şekil 3.11' de gösterildiği gibi, kolaylıkla yükseltgenmeyen gümüşün davranışı oldukça farklıdır. Atomların sayısında gözlenen sürekli artış nedeniyle, absorbands da alev tabanından dış üst çizgilerine kadar artar.

Çok kararlı oksit oluşturan kromun absorbandsı ise, bekin ucundan başlayarak sürekli azalma gösterir. Bu gözlem, başlangıçtan itibaren oksit oluşumunun egemen olduğunu ifade eder. Açıkçası, bu elementlerin her birinin analizi için alevin farklı kısımları kullanılır. Alev spektroskopisi için daha ileri cihazlar, alevin nispeten küçük bir bölgesinden gelen ışını ayıran monokromatörle donatılır. Bu nedenle monokromatör giriş slitine göre alevin pozisyonunun ayarlanması önemlidir.

3.1.3.2.5. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları, deneysel olarak her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun stokiometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için, yanıcının aşırısını içeren bir alev, daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

3.1.4. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, bile emisyon spektrumu karmaşık elementler için bu ayırmayı sağlayabilir.

AAS' de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır.

Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder.

3.1.5. Dedektör

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Daha sonra dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden, ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir.

Birçok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı

yapacak durumdadır. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,
- Zemin Girişimleri,
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

3.3.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [50].

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

3.3.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alev birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [50, 51].

3.3.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti alevine püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını alev içinden geçmez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur.

Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 ' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 ' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtölünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdği veya numuneyi çözmeye organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir.

3.3.4. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtölmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar.

Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

3.3.5. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorptlaması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS’ de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorptlaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırmıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

3.4. Analiz metodlarında Bazı Analitik Terimler

3.4.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 3.2’ ün ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.001-0.020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0.002-0.01 ng/ml’ dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 3.2. Bazı elementlerin farklı metodlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml).

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

3.4.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100 \quad (1)$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}} \quad (2)$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}} \quad (3)$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

3.4.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağılı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

$$\% RSD = \left(\frac{S}{x_{ortalama}} \right) * 100 \quad (4)$$

$$TS \ (LOD) = \frac{3 s}{m} \quad (5)$$

m: Çizilen kalibrasyon eğrisinin eğimi

3.4.4. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

3.4.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağılı standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert- Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışım şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışım şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS' de nicel analiz yapılırken;

- I. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,
- II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

3.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değışken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir.

3.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değışik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır. [52].

4. ÖNDERİŞTİRME (ZENGİNLEŞTİRME)

Önderiştirme, büyük hacimdeki örneklerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok küçük derişimlerde bulunan bileşenlerin daha küçük hacme büyük bir verimle alınarak ölçülebilecek yüksek derişimlere çıkarılması işlemine denir.

Önderiştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

4.1. Eser Verim

Eser verimi,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^0}} \cdot 100 \quad (6)$$

şeklinde verilir.

R_T eser verimi, Q_T önderiştirmeden sonraki, Q_{T^0} önderiştirmeden önceki eser element miktarıdır.

Genellikle eser verimi % 100' den daha düşüktür. Çünkü çözme ve önderiştirme basamakları sırasında buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışmada bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi örnekteki derişim seviyesine bağlıdır. Genellikle düşük derişimlerde daha çok kayıp tehlikesi söz konusudur.

Çoğu inorganik eser element analizlerinde % 95' ten veya en azından % 90' dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik iyi ise, daha küçük eser verimleri de güvenilir olarak kullanılabilir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değişken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada önderiştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğin büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaşma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğin uygulanabilirliğindeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine

radioaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. Katı örneklerden eser elementlerin solvent ekstraksiyonu ile ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır. Standart ekleme yöntemi de bu amaçla kullanılabilir.

4.2 Önderiştirme Faktörü

Eser elementlerin önderiştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T / Q_M}{Q_{T^0} / Q_M^0} \quad (7)$$

eşitliği ile verilir. F, önderiştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_{T^0} ve Q_T sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Önderiştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 ' ten daha büyük önderiştirme faktörleri bazı önderiştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 , lük önderiştirme faktörü yeterlidir.

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Özellikle analitin kompleksinin elde edilmesinde kullanılan ligandların ortamdaki türlerinin konsantrasyonu ortamın asitliğine bağlı olduğundan pH' ın belirlenmesi önemlidir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özel yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

4.4. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı,

1. Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
2. Analizlenen eser elementlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Genellikle 0.1-10 g' lık katı örnekler veya 10-100 ml' lik sıvı örnekler ppb veya ppb' den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınır. pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına önderiştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür.

Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Önderiştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur.

Ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalıdır ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilir [53].

4.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri

Teknoloji ve tıptaki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g/kg}$ veya ng/kg düzeyindeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu düzeydeki konsantrasyonları tayin edecek enstrümental metodlar hem yaygın olmadıklarından hem de çoğu durumda matriks (ilgililenen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşiklerinin girişimleri nedeniyle uzaklaştırılmaları gerektiğinden önderiştirme ve ayırma metodları bu amaçla önem kazanmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan yöntemler şöyle özetlenebilir:

1. Buharlaştırma ile önderiştirme
 - a) Eser elementlerin çözeltiden buharlaştırılması
 - b) Matriksin çözeltiden buharlaştırılması
2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
3. Seçici çözme
 - a) Matriksin seçici çözülmesi
 - b) Eser elementlerin seçici çözülmesi
4. Çöktürme
 - a) Matriksin çöktürülmesi

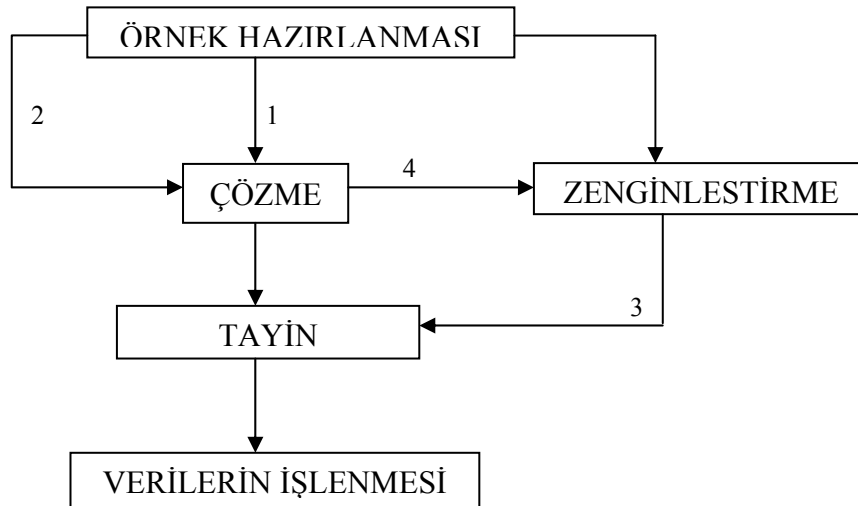
- b) Eser elementlerin çöktürülmesi
- 5. Elektrokimyasal çözme ve toplama
- 6. Adsorpsiyon, iyon değişim ve sıvı kromatografisi
- 7. Flotasyon (yüzdürme)
- 8. Dondurma ve bölgesel eritme.

Günümüzde ng/g ve hatta pg/g seviyesindeki eser elementler dahi çok sayıda zor problemleri içermesine rağmen Tablo 4.1’ de verilen uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir [53].

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya çözeltinin yoğunluğu 1.0 gr/mL ise mg/L), ppb ($\mu\text{g/kg}$ veya $\mu\text{g/L}$), ppt (ng/kg veya ng/L)’ dir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonrada ya direkt veya önderiştirme işleminden sonra tayin yapılır. Bu işlemler Şekil 4.1’ deki şemada gösterilmiştir.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin minimum seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir.



Şekil 4.1. Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler (interferanslar) analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm’ nin altındaki konsantrasyon seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direkt uygulanmaları zor veya imkansızdır, bu nedenle genellikle kullanılmaz. Çünkü;

1. Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
3. Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
4. İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
5. Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
6. Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu direkt tayin için uygun olmayabilir [53].

4.5.1. Katı Faz Ekstaksiyonu ile Önderiştirme

Analiz edilecek bileşenin büyük hacimdeki bir çözelti ortamından bir katı faz ortamına ekstrakte edilmesi ve daha sonra daha küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınması, katı faz ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (8)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise, bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleri ile karşılaştırılması Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri [54].

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı, adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvvetleri
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplama ısısı mertebesinde (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

4.5.1.1. Aktif Karbon ile Önderiştirme

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970’ li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemekte ise de bazı araştırmacılar, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir [55]. Ayrıca, aromatik halkalı şelatlarla halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde olduğu açıklanmıştır [56]. Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisindeki çeşitli eser elementler 50-100 mg civarındaki aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır (elue edilir). Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok

saf metal ve bileşiklerdeki mg/g' ın altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikte %95' lik geri kazanma oranı ve 10^3 - 10^4 lük önderiştirme faktörü başarılabılır. Aktif karbon kullanılmadan önce 12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla (1/3 HNO₃/HCl) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Cu, Co, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde metal potasyum ksantat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin edilmiştir [57].

Bitki örnekleri ve diğer biyolojik örneklerdeki [58] vanadyum, aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra FAAS ile tayin edilmiştir. Bazı meyve-sebze örneklerinde Cd, Pb, Co, Mn, Al, ve Ni' nin değişik kelatlayıcı reaktifler ile kompleksleri oluşturulup aktif karbon üzerinde önderiştirme yapıldıktan sonra FAAS ile söz konusu elementlerin tayini yapılmıştır [59-61].

Ramat örneklerinden altının geri kazanılması için altın-tiyoüre kompleksi aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra FAAS ile altın tayini yapılmıştır [62].

Tablo 4.2. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu [54].

Matriks	Eser Element	Kelat	Tayin Tekniği
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Ti	Ditiyofosforik asit, 0,0-Dietilester	AAS
Su	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Hg	-	AAS
Su	20 Element	-	AAS
Alkali ve toprak	An, Bi, Cd, Co, Cu, Fe	DDTC	AAS
Alkali tuzları	In, Ni, Pb, Tl, Zn		
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizon	AAS
Deniz suyu	U	L-Askorbik Asit	NAA
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS
Kayısı	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC+Kupferron	AAS
Su	Mg	OH-	Spekt.
Kirli su	Organik bileşikler	-	-
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS
Sebze	V	Oksin	FAAS

4.5.1.2. Çözültiden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözeltiden çözünmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüyü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük molekül ağırlıklı çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.

Organik bileşenlerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlık, yapı ve molekül ağırlığıdır. Yüksek polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük molekül için daha büyüktür ve büyük moleküller daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül boyutunun, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin olur. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına neden olur [57].

4.6. Katı Faz Ekstraksiyonu İlgili Literatür Çalışmaları

Dakova ve arkadaşları Cd, Co, Cu, Ni, Fe ve Pb gibi eser elementlerindeniz suyunda ve doğal sularda tayini için basit ve duyarlı bir metod geliştirmişlerdir. Analizlerde elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. pH' ın etkisi, akış hızı, elüent konsantrasyonunun eser elementlerin sorpsiyon derecesine etkisi araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans maddelerle kontrol edilmiştir [63].

Katı faz ekstraksiyonu için modifiye edilmiş aktif karbonun değişik ligandlarla kullanıldığı çalışmada kurşun ve bakır alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Kurşun ve bakırın geri kazanımını etkileyen çeşitli faktörler araştırılmıştır. Doğal

su, toprak ve kan örneklerine uygulanan yöntemde verimler % 95' ten daha büyük bulunmuştur [64].

Malcı ve arkadaşları seçici ekstraksiyon ve önderiştirme yöntemlerini uygulayarak örneklerde Pb, Cd, Hg ve Cr tayini yapmışlardır. Çalışılan elementlerde önderiştirme faktörü 500 kat ve verimler % 92-% 106 arasında bulunmuştur. Elementlerin desorpsiyonu için 0.8 M tiyoüre içeren 3 M' lık HCl kullanılmıştır ve desorpsiyon oranı % 96' dan büyük bulunmuştur. Kurşunun, analiz edilen içme suyunda ve musluk suyunda tayin sınırının altında deniz suyunda ise 0.77 ppb olduğu bulunmuştur [65].

Yapılan başka bir çalışmada ise süt ve meyve sularındaki alüminyum ve kurşun birlikte önderiştirilmiştir. Önderiştirmede aktif karbon adsorban, kupferron ise ligand olarak kullanılmıştır. pH, kupferron miktarı, aktif karbon miktarı, karıştırma süresi gibi önderiştirmeyi etkileyen parametreler araştırılmıştır [66].

Narin ve Soylak PAN ve Ambersorb 563 reçinesini sulu örneklerde Cu, Ni, Cd, Pb, Cr ve Co' ın katı faz ekstraktörü olarak kullanmışlardır. pH, örnek hacmi, matriks etkisi de ayrıca araştırılmıştır. Bağlı standart sapmalar genel olarak % 10' dan küçük, gözlenebilme sınırları 0.21-1.4 ppb arasında bulunmuştur. Ayrıca yöntem standart referans maddelere uygulanmıştır. Musluk sularındaki Pb derişimi <DL-21 ppb, Ni 1.8-4.2 ppb, şişe mineral sularda Pb 2.8-20 ppb, Ni ise 1.6-9.4 ppb arasında bulunmuştur [67].

Pb, Cd, Cu ve Ni' nin zenginleştirildiği bir çalışmada matriksin sorpsiyon kapasitesi Pb, Cd, Cu ve Ni için sırasıyla 12.63, 6.09, 15.38, 4.62 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada yapay sularda Pb 9.68 ppb, Cu 9.75 ppb, Cd 9.54 ppb, Ni 9.60 ppb, nehir suyunda ise Pb 8.56 ppb, Cu 5.10 ppb, Cd tayin sınırının altında, Ni 4.20 ppb bulunmuştur [68].

Yaman ve İnce mineral sularda nikeli önderiştirerek FAAS ile analiz etmişlerdir. PAR ve XAD-7' nin kullanıldığı önderiştirme yönteminde verim % 90' nın üzerinde, bağlı standart sapmalar ise % 11 ve örneklerdeki nikel derişimi 2.04-21.03 ppb aralığında bulunmuştur [69].

Yapılan bir çalışmada ise, amberlite XAD-1180 kolonu üzerinde Pb' nin difeniltiyokarbazon kompleksinin önderiştirilmesi sonrasında spektrofotometrik tayini yapılmıştır. Oluşan kompleks bazik ortamda kararlı olduğu için pH 8-9.5 arasında çalışılmış ve 9-9.5 arasındaki pH' da verim % 95' ten büyük olduğu için 9-9.5 uygun pH olarak seçilmiştir. Örnek hacmi 250 ml, Pb (II)-difeniltiyokarbazon kompleksinin amberlite XAD-1180 kolonundan akış hızı ise 2 ml/dk olarak belirlenmiştir [70].

Kaya ve arkadaşları aktif karbon ve PAR kullanarak su örneklerinde ultraeser düzeyde bulunan nikeli önderiştirerek AAS ile analiz etmişlerdir. pH 4.5±0.2, aktif karbon miktarı 125 mg, PAR miktarı 20 ml ve karıştırma süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir.

Optimize elden metodun su örneklerine uygulanması sonucu musluk sularındaki Ni derişimi 3.0-14 ppb, baraj sularında 3.0-4.0 ppb, mineral sularda 10 ppb, kirlenmiş nehir suyunda 57 ppb bulunurken kirlenmemiş nehir suyunda 9 ppb, göl suyunda ise 12 ppb olarak bulunmuştur [71].

Yebra ve arkadaşları deniz suyunda Cu tayini için PAR ligandını amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak kolon çalışmışlardır [72].

Ferreira ve arkadaşları biyolojik standart referans maddelerde Cu tayini için amberlite XAD-2 adsorbanını kalmagit ligandıyla beraber kullanmışlardır. Online önderiştirme yapmışlardır [73].

Tewari ve Singh nehir suyunda çoklu metal tayini amacıyla pH=4.5-7.0 aralığında ksilenol sarısı ligandıyla amberlite XAD-7' yi birlikte kullanmışlardır. Elüsyon çözeltisi olarak 2 M HCl çözeltisi kullanmışlardır [74].

Ramesh ve arkadaşları Cd, Cu, Mn, Ni ve Zn tayini için tuzlu deniz suyunda pH= 3-7 arasında ditiyokarbamat ligandını Amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak ICP-AES ile tayin etmişler [75].

Saxena ve Singh musluk suyunda Zn, Cd, Pb, Ni tayini için 4 M HNO₃ veya 4 M HCl elüsyon şartlarında pyrocathocol viyole ligandını amberlite XAD-2 ile birlikte kullanmışlardır. Bu amaçla pH= 5.5-7.4 aralığına ayarlanmıştır [76].

5. MATERYAL-METOD

Çalışmada ATI-UNICAM 929 AAS cihazı tekli UNICAM oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan diğer malzemeler şunlardır:

1. Manyetik karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
2. pH metre (SCHOTT LabStar pH)
3. Etüv (Qupac-Ec)
4. Elektronik terazi (Gec-Avery)
5. Santrifüj (Hettich EBA III)
6. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni gibi cam malzemeler.

5.1. Ölçümlerle İlgili Deneyisel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.

Element	Ni	Pb
Dalga boyu (nm)	232.0	217.0
Alev tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Asetilen akış oranı (L/min)	0.5	0.5
Hava akış oranı (L/min)	4.0	4.0
Ortalama uygulanan akım şiddeti (mA)	7.5	7.5
Yarık uzunluğu (nm)	0.2	0.5
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası	Döteryum lambası

5.2 Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik çözeltiler hazırlandı

5.2.1. Nikel ve Kurşun Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

1000 ppm' lik stok çözeltilerden uygun ara stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu ara stok çözeltilerden Ni için; 0.15–2.0 ppm aralığında ve Pb için; 0.2-2 ppm aralığında standart çözeltiler hazırlandı.

5.2.2. Tampon Çözeltilerinin (pH 1.5-5.5) Hazırlanması

3.15 gr sitrik asit 30 ml 1 M NaOH içerisinde çözülerek saf su ile hacmi 150 ml' ye tamamlandı. Hazırlanan 0.1 M sodyumsitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile belirli oranlarda karıştırılarak farklı pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 5.2' de 0.1 M sitrik asit ve 0.1 M HCl' nin farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltiler verilmiştir. Tablo 5.3' te 0.1 M sitrik asit ve 0.1 M NaOH' ın farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltilerin pH verilmiştir.

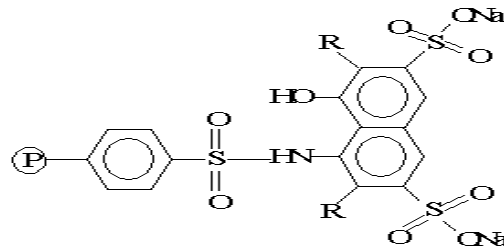
Tablo 5. 2. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.

pH	0.1 M sodyum sitrat (ml)	0.1 M HCl (ml)
1.50	2.0	8.0
2.00	3.0	7.0
3.00	4.0	6.0
3.5	5.3	4.7
4.00	6.0	4.0
4.80	1.1	8.9

Tablo 5.3. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.

pH	0.1M sodyum sitrat (ml)	0.1 M NaOH (ml)
5.10	8	2
5.20	7	3
5.50	6	4

5.3. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması

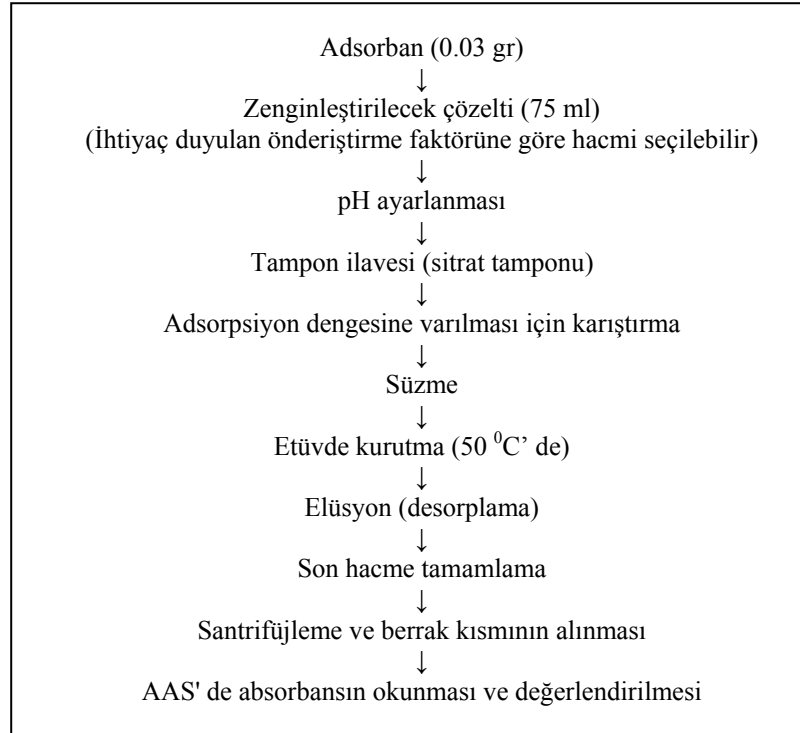


Şekil 5.1 Önderiştirmede kullanılan polimerik reçinenin formülü

İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. B. Filiz Şenkal tarafından sentezlenen şekil 5.1’ de formülü verilen klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubunun reaksiyonuyla elde edilen sülfonamid esaslı modifiye reçine üzerine Pb ve Ni katyonlarının en iyi verim ile adsorplandığı şartların tespit edilmesi için; pH, karıştırma süresi, tampon miktarı gibi parametreler çalışıldı. Bu amaçla, önderiştirmeden sonra ölçüm basamağında 0.15–2.0 ppm aralığında Ni ve 0.2-2.0 ppm aralığında Pb içerecek şekilde ppb düzeyinde model çözeltiler hazırlandı. Model çözeltilere çalışılan doğal su örneğini temsil edecek şekilde 100 ppm Ca, 25 ppm Mg, 0.5 ppm Fe, Zn ve Al çözeltileri eklendi. Bundan sonraki bütün optimizasyon çalışmasında bu metal çözeltileri model çözelti olarak kullanıldı.

5.3.1. Önderiştirme İşlemi

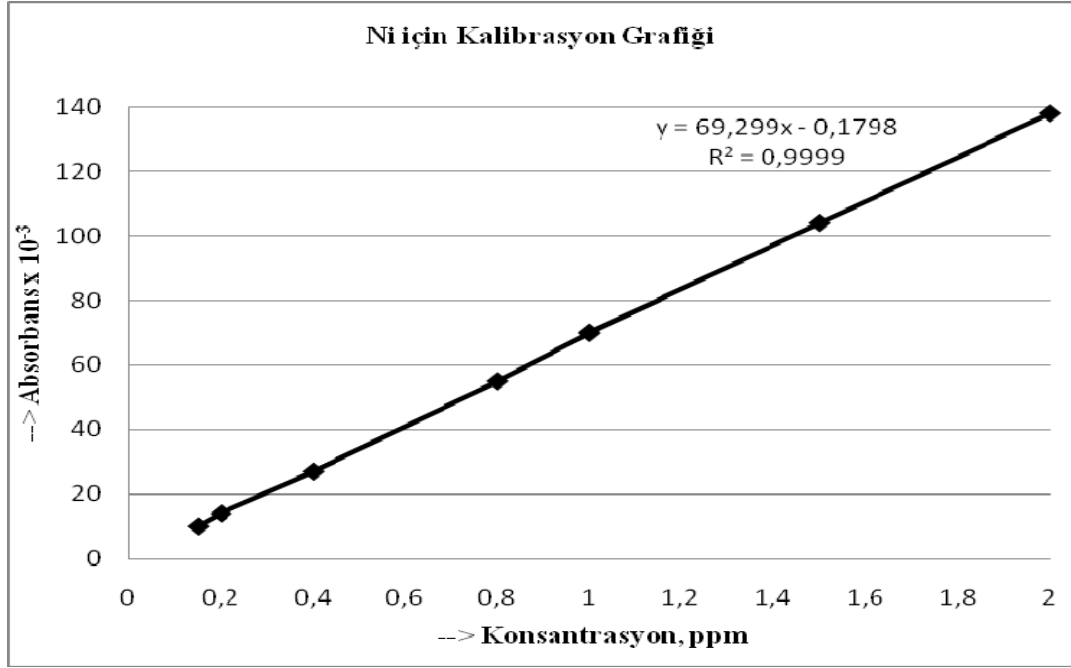
40 ppb Ni ve Pb katyonlarını içeren 75 ml’ lik çözeltilerin pH’ ları, seyreltik NaOH ve seyreltik HCl kullanılarak istenilen değere ayarlandı ve 15 ml’ lik tampon çözeltileri ilave edildi. Bu işlem basamakları Şekil 5.2’ de verilmiştir.



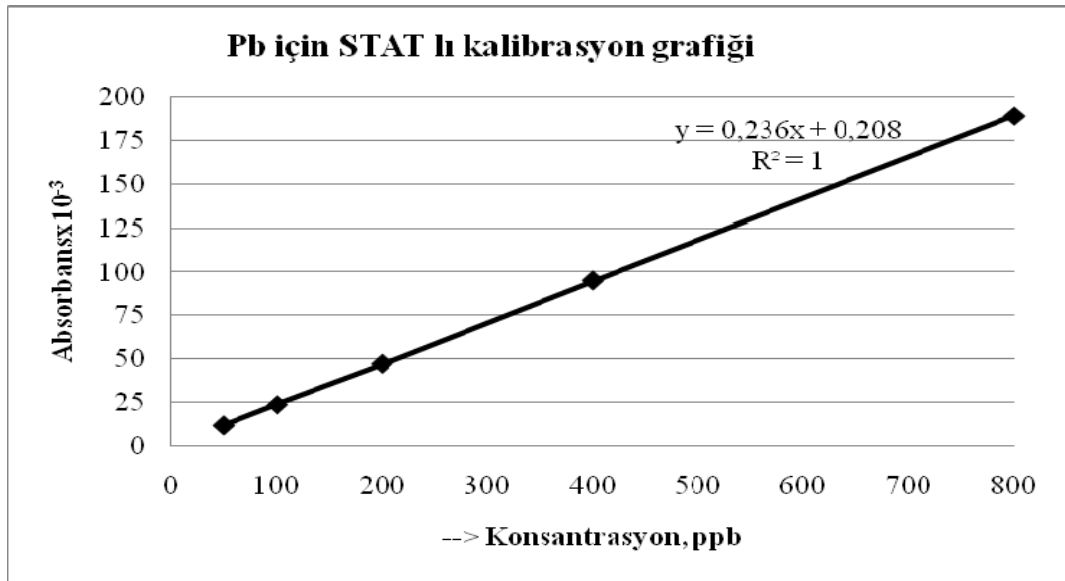
Şekil 5.2. Önderiştirme işlem basamakları.

5.4. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Bölüm 5.2.1’ de belirtilen konsantrasyon aralığında hazırlanan Ni ve Pb standart model çözeltilerinin AAS’ de absorbans değerleri okundu ve çözeltinin konsantrasyonlarına karşı absorbans değerleri Şekil 5.3 ve 5.4’ te görüldüğü gibi grafiğe geçirildi.



Şekil 5.3. Ni için kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.4. Pb için kalibrasyon grafiği.

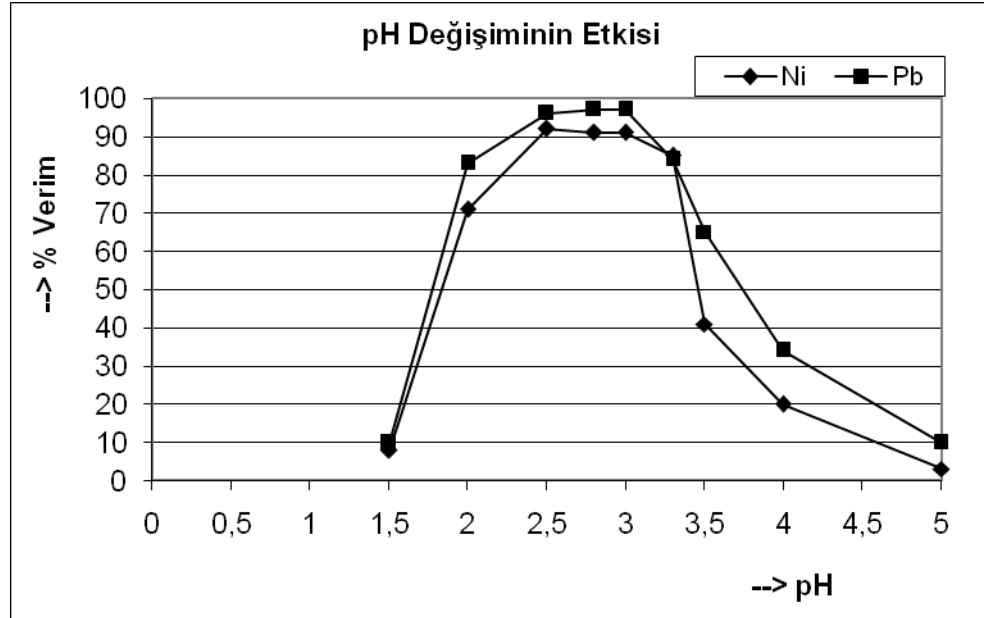
5.5. Örneklerin Temini

Bu çalışmada Elazığ çevresinde bulunan nehir, göl, baraj ve içme suları temin edilerek, geliştirilen metod bu örneklere uygulandı.

5.6. Deney Sonuçları

5.6.1. pH Aralığının Belirlenmesi

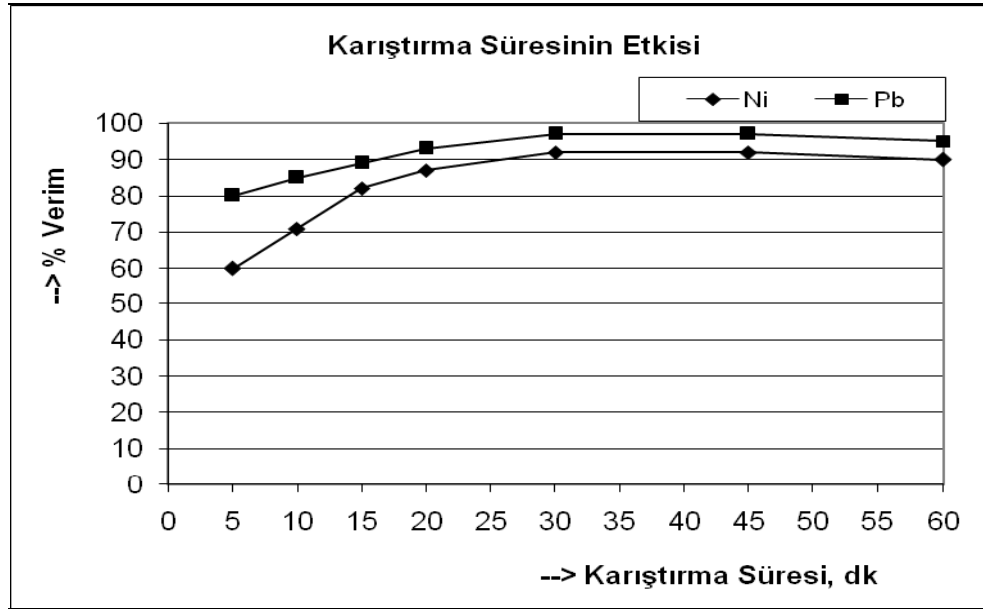
Uygun pH aralığının belirlenmesi için kullanılan klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen sülfonamid esaslı modifiye reçine üzerine 75 ml 40 ppb Ni ve 40 ppb Pb içeren model çözeltiler eklendi. Çözeltilerin pH' ları seyreltik NaOH ve seyreltik HCl ile istenilen değerlere (1.5-5.0 aralığında) ayarlandı. Şekil 5.2' deki önderiştirme işlemi basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen berrak çözeltileri Ni ve Pb tayinleri AAS' de yapıldı. Okunan absorbans değerleri Şekil 5.3 ve 5.4' teki kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürüldü. Böylece bulunan değerlerden % verim hesaplandı. Daha sonra pH a karşı % verim grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5' te verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak en uygun pH' nın 2.8 ± 0.2 olduğuna karar verildi.



Şekil 5.5. En uygun pH aralığının belirlenmesi.

5.6.2. Karıştırma Süresinin Belirlenmesi

75 ml 40 ppb Ni ve 40 ppb Pb içeren model çözeltiler klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubu reaksiyona sokularak sentezlenen sülfonamid esaslı modifiye reçine üzerine eklenerek farklı sürelerde karıştırılarak önderiştirme prosedürü uygulandı. Farklı karıştırma süreleriyle uygulanan önderiştirme işlemi basamakları sonunda berrak çözeltilerin AAS’ de absorbansları okundu. Şekil 5.3 ve 5.4’ teki kalibrasyon grafikleri yardımıyla bu absorbans değerleri konsantrasyona dönüştürüldü. Böylece bulunan değerlerden % verim hesaplandı. Daha sonra karıştırma süresine karşı % verim grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6’ te verilmiştir.



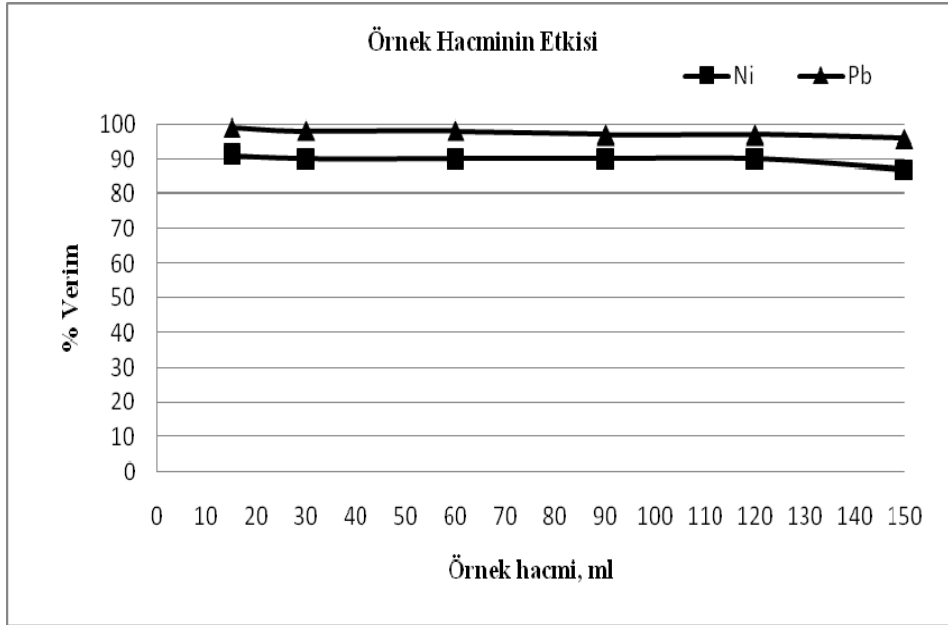
Şekil 5.6. Optimum karıştırma süresinin belirlenmesi.

Şekil 5.6’ deki veriler ışığında en iyi karıştırma süresinin 30 dk olduğuna karar verildi.

5.6.3. Örnek Hacminin Belirlenmesi

Zenginleştirme işlemleri basamağında verim üzerine örnek hacminin etkisinin araştırılması için Şekil 5.7’ da görüldüğü gibi 10-150 ml’ lik örnek hacimleri ile çalışıldı. Elde edilen verilerden 120 ml den sonra verimde küçük bir düşme eğilimi olduğu gözlemlendi.

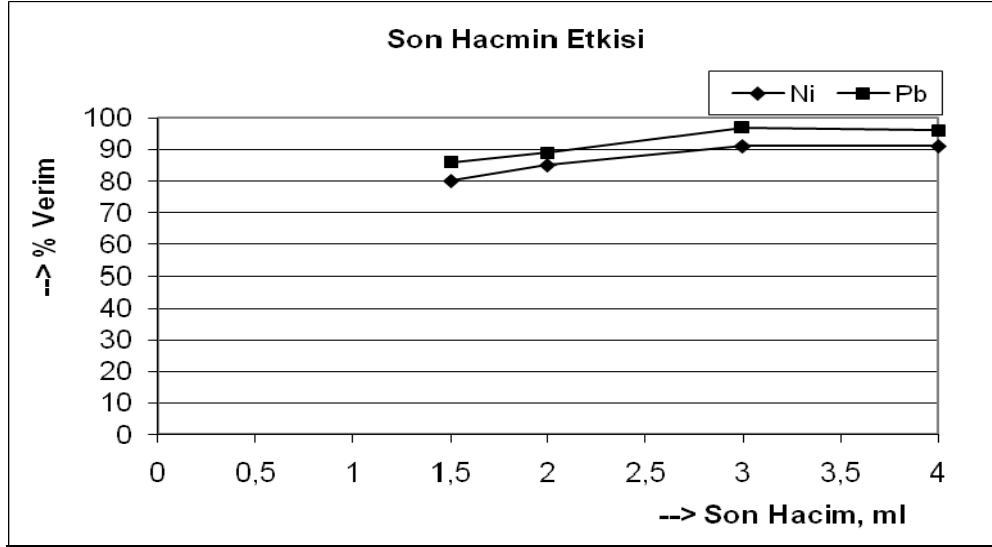
Bu nedenle düşük derişimlerdeki Pb ve Ni' yi tayin etmek için 120 ml' lik çözeltilerin önderiştirilmesiyle kalibrasyon grafikleri hazırlandı (Şekil 5.9-5.10).



Şekil 5.7. Optimum örnek hacminin belirlenmesi.

5.6.4. Optimum Son Hacim Miktarının Belirlenmesi

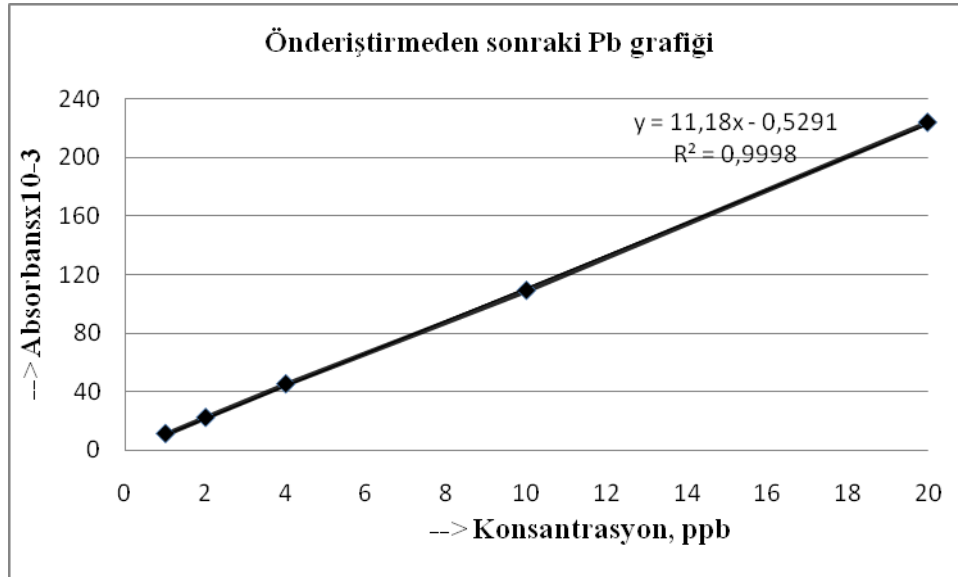
En uygun son hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte ($\text{pH}=2.8\pm0.2$ ve 30 dk karıştırma süresi) farklı son hacim çözeltilerinin kullanılmasıyla 75 ml' lik model Pb ve Ni çözeltileri önderiştirme işlemi basamaklarına tabi tutulmuştur. İşlem sonunda berrak kısmın AAS' de absorbanlarının okunmasından sonra % verimleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Şekil 5.8' de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.8' de görüldüğü gibi en uygun son hacmin 3 ml olduğuna karar verildi.



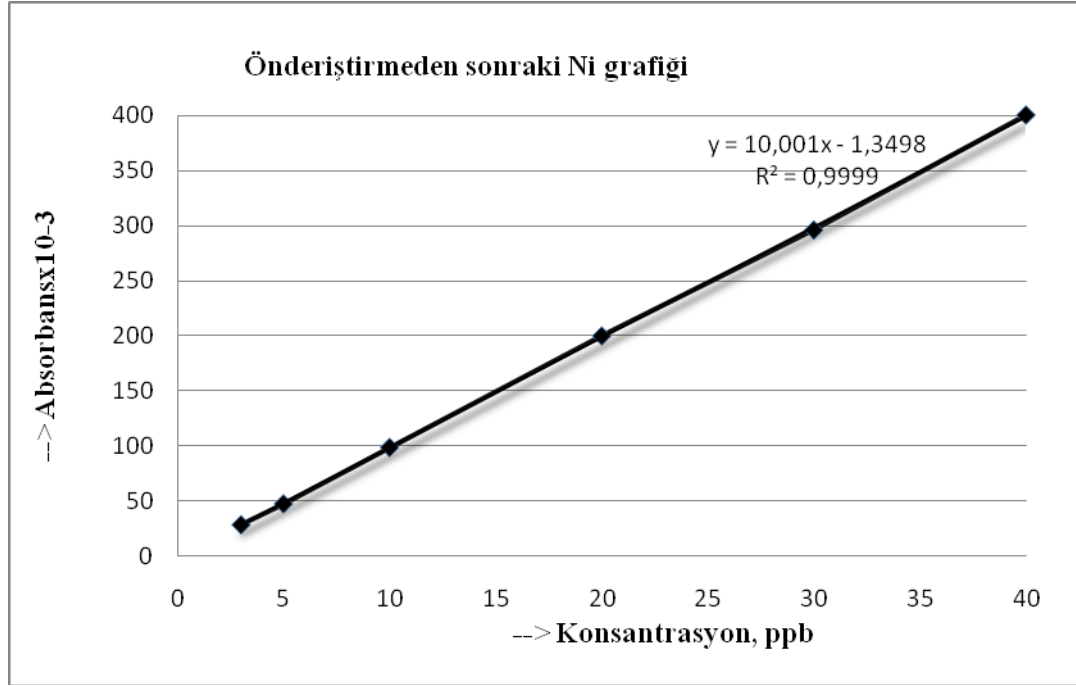
Şekil 5.8. En uygun son hacmin tayini.

5.7. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi

1- 20 ppb aralığında Pb ve 3-40 ppb aralığında Ni içeren model çözeltilere optimum önderiştirme parametreleri uygulanarak STAT-AAS' de ölçümler yapıldı. Elde edilen veriler Şekil 5.9 ve 5.10' da verildi.



Şekil 5.9. 120 ml lik çözeltilerin 3 ml lik son hacme alınmasıyla elde edilen STAT-Önderiştirme sonrası Pb grafiği.



Şekil 5.10. Önderiştirmeden sonraki Ni grafiği.

5.8. Doğal Su Örneklerinde Pb ve Ni Tayini

Elazığ çevresinde bulunan nehir, göl ve baraj ve musluk sularından temin edilen örneklere polimerik reçine ile optimize edilen ve Şekil 5.2 verilen önderiştirme basamakları uygulandı. Şekil 5.9 ve 5.10’ daki kalibrasyon eğrileri yardımıyla su örneklerdeki Pb ve Ni’ nin konsantrasyonları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.4’ te verilmiştir.

Tablo 5.4. Elazığ çevresinde alınan su örneklerinde bulunan metal miktarı (ppb).

Örnek	Pb (ppb)	Ni (ppb)
Keban Baraj Suyu	2.0±0.3	4.0±0.5
Karakaya Baraj Suyu	1.5±0.2	4.0±0.4
Dicle Nehri	1.0±0.2	50±6
Hazar Gölü	2.0±0.2	10±1
Elazığ musluk suyu	2.0±0.2	4.0±0.4
F.Ü. musluk suyu	8.0±0.7	4.0±0.4
Hazır şişe suyu	0.8±0.1	<t.s
Karaçalı	1.5±0.2	<t.s.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ligand kullanılmaksızın polimerik reçine üzerinde adsorpsiyonla önderiştirmenin yapıldığı bir metod geliştirildi. Öncelikle maksimum verim elde etmek için pH, karıştırma süresi ve benzeri parametreler optimize edildi.

Bu çalışmada elde edilen verilerle çizilen grafikler ve düzenlenen tablolar incelenerek varılan sonuçlar maddeler halinde özetlenecek olursa;

1) Çalışmada daha önceden hazırlanan klorosülfonlanmış polistiren reçine ile Remazol Black B fonksiyonel grubunun birleştirilmesi sonucu sentezlenen sülfonamid esaslı modifiye reçine adsorban olarak kullanılmıştır. Ligand kullanılmadan kendi bünyesinde mevcut olan bazı fonksiyonel gurupların metaller ile kelat oluşturduğu ve bu reçinenin iyi bir adsorban olduğu sonucuna varıldı.

2) Maksimum verimin elde edildiği pH aralığının Ni ve Pb için 2.5-3.0 olduğu gözlemlendi. Diğer çalışmalarda pH olarak 2.8 ± 0.2 seçildi.

3) Diğer parametreler optimum olarak seçilip değişik sürelerde karıştırma işlemi uygulandığında 30 dakikadan fazla karıştırma halinde maksimum verim elde edildiği gözlemlendi. Böylece diğer bütün çalışmalarda 30 dk' lık karıştırma süresi uyguladı.

4) En uygun elüsyon çözeltisinin tayini için yapılan çalışmalarda 3 ml ve daha büyük elüsyon çözeltileriyle maksimum verimin elde edildiği görüldü.

5) Böylece optimize edilen bu metod Elazığ çevresinden temin edilen göl, baraj, nehir ve içme sularına uygulandı. Bu çalışmada çalışılan su örneklerinin Ni ve Pb içerikleri çok düşük konsantrasyonlarda olup, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin tayin sınırı 0.15 ppm olduğundan tayin edilebilmesi için en az 40 kat önderiştirmek gereklidir.

Bulunan sonuçlardan, Pb derişiminin müsaade edilen sınır konsantrasyonunun altında olduğu gözlemlendi. Karaçalı ve hazır şişe suyundaki Ni konsantrasyonunun ise tayin sınırı olan 3 ppb, yani tayin sınırının altında olduğu görüldü. Dicle nehrinden alınan su örneğinin Ni düzeyinin ise içme suyunun sınır değeri olarak önerilen 20 ppb' den 2,5 kat yüksek olduğu tespit edildi. Dicle nehrindeki Ni konsantrasyonunun yüksek çıkmasının nedeni olarak nehir çevresinde yer alan Cu fabrikasının 40-50 yıl süreyle çevreye attığı atıkların yağmur sularıyla nehre taşınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hazar gölünün Ni derişiminin ise diğer örneklere oranla daha büyük olduğu gözlemlendi ancak bu sınır değerin altında kaldığı görüldü. Tayin edilen diğer bir element olan kurşun ise Dicle nehrinde en düşük, Fırat Üniversitesi kimya bölümü laboratuvarı musluk suyunda en yüksek olarak bulunmuştur. Bunun nedeni ise içme şebeke su boruları olarak kullanılan kurşun boruların eskimiş olması şeklinde yorumlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mertz W., 1987, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [2] Delves H.T., The Analysis of Biological and Clinical Materials Prog., Analist. Atom Spections., 4, 1-48.
- [3] Flora S.J.S., 2002, Lead Exposure: Health Effects, Prevention and Treatment, J. Environ. Biol., 23 (1), 25-41.
- [4] World Health Organisation, 2000, Fifty-Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 896, Genova, Switzerland.
- [5] Coutate T.P., 1992, Food, The Chemistry of its Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- [6] Dilgin Y., 1999, Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze-Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb Ve Cd'un AAS İle Tayini, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [7] Sekhar C.K., Chary S.N., Tirumala K.C., Aparna V., 2003, Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation Acta Chim. Slov. 50, 409-418.
- [8] Yaman M., 2001, Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni, and Al and their determination in water by STAT-FAAS, Spectrosc. Lett., 34, 763-773.
- [9] Tokalioglu S., Oymak T., Kartal S., 2007, Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II) mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination.
- [10] Wan Y., Liu Z., Hu X., Cao J., Wang F., Xu Q., Yang C., 2009, Talanta 77, 1203-1207.
- [11] Cheng Cj., Akagi T., Haraguchi H., 1987, Simultaneous multielement analysis for trace-metals in sea-water by inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry after batch preconcentration on a chelating resin, Analytica Chimica Acta, 198, 173-181
- [12] Venkatesh G, Jain AK, Singh AK. G., 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples, Microchimica Acta , 149, 213-221.
- [13] Tuzen M., Soylak M., Elci L., Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108, Analytica Chimica Acta ,548 , 101-108.
- [14] Chskrobatı D., Adams F., Vanmol W., Irgolic Kj., 1987, Determination of trace-metals in natural-waters at nanogram per liter levels by electrothermal atomic-absorption

spectrometry after extraction with sodium diethyldithiocarbamate, *Analytica Chimica Acta*, 196, 23-31.

[15] Wu Sx., Li S., Jun T., Neonatal septicemia caused by coagulase negative staphylococcus with plasmid analysis, *acta paediatrica scandinavica*, *Acta Paediatrica Scandinavica*, 77, 308-309 .

[16] Narin I., Soylak M., Determination of cadmium, copper, lead and nickel contents of water samples from Tabakhane River and Akkaya Dam, Nigde-Turkey after preconcentration on activated, *Fresenius Environmental Bulletin*, 8, 24-27

[17] Malci S, Kavakli C, Tuncel A, Salih B., Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly (p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 550, 24-32.

[18] Senkal B.F., Ince M., Yavuz E., Yaman M., (2007), *Talanta*, 72, 962-967.

[19] Narin I., Soylak M., The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) impregnated Amborsorb 563 resin on the solid-phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 60, 215-221

[20] Nriago J.O., Ni in Environment, 1980, Wiley, New York.

[21] Doll R. ve arkadaşları.,1990, Report of the International-Committee-on-Nickel-Carcinogenesis-in-Man, *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, 16 , 1-82

[22] *Work Enviromental Health*, 1990,16, 1-82.

[23] Sedykh EM., et. al., 1980, Matrix Effects During the Electrothermal Atomic-Absorption Determination of Silver, Tellurium, Lead, Cobalt, and Nickel in Materials of Complex Composition, *Zh. Anal*, 35,1398-1404.

[24] Yaman M., Gucer S., 1998, Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after precocentration on activated carbon, *Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica)*, 88 (7-8), 555.

[25] Yaman M., 2000, Nickel Speciation in Soil and Relation With its Concentration in Fruits, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(4), 545 - 552.

[26] Liu Y., Chang X., Guo Y., et al., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, 23, 725.

[27] Venkatesh G., Jain AK., Singh AK., 2005, 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples *Microchim Acta*, 149, 213-221.

[28] Tewari P.K. and Singh A.K.,2001, Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of

metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) *Talanta*, 53, 823-833.

[29] Dos Santos W.N.L., Dos Santos C.M. and Ferreira S.L.C., J. ,2005, Field sampling system for determination of cadmium and nickel in fresh water by flame atomic absorption spectrometry, *Braz. Chem. Soc.*, 16 , 727-732.

[30] Guo Y., Din B., Liu Y., et al., 2004, Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry , *Talanta*, 62, 209-215

[31] Guo Y., Din B., Liu Y.W., Chang X.J., Meng S.M. and Tianet M.Z., 2004, Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry , *Analytica Chimica Acta*, 504, 319-324.

[32] Liu Y., Chang X., Wang S., et al., 2004, *Talanta*, 64, 160.

[33] Soylak M., Narin I., Elci L. et al., 1999, Investigation of some trace element pollution in Karasu, Sarmisakli Cayi and Kizilirmak Rivers, Kayseri-Turkey, *Fresenius Envir. Bull.*, 8, 14-17.

[34] Soylak M., Narin I. and Dogan M., 1997, Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column, *Analytical Letters*, 30 (15), 2801-2810.

[35] Yaman M., *Spectroscopy Letters*, 2001, Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni, and Al and their determination in water by STAT-FAAS, *Spectrosc. Lett.*, 34, 763-773.

[36] Yunes N., Moyano S., Cerutti S., et al., 2003, On-line preconcentration and determination of nickel in natural water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP-OES), *Talanta*, 59, 943.

[37] Narin I., Soylak M., Elci L., et al., 2000, Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column, *Talanta*, 52, 1041-1046.

[38] Sawula G.M., 2004, On-site preconcentration and trace metal ions determination in the Okavango Delta water system, Botswana, *Talanta*, 64, 80.

[39] Hu Q., Yang G., Zhao Y., et al., 2003, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 831.

[40] Tanaka T., Ando Y., Saitoh T., et al., 2002, Preconcentration of traces of cobalt, nickel, copper and lead in water by thermoresponsive polymer-mediated extraction for tungsten filament electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1556.

- [41] Tokman N., Akman S. and Bakircioglu Y., 2004, Preconcentration of nickel and cobalt prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the water-soluble polymer poly(vinyl pyrrolidinone), *Microchimica Acta*, 146, 31-34.
- [42] Cordero M.T.S., Alonso E.I.V., Rudner P.C. , et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14, 1033.
- [43] Manzoori J.L. and Bavili-Tabrizi A., 2003, Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples, *Microchimica Acta*, 141, 201-207.
- [44] Chen J. and Teo K.C., *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434, 325.
- [45] Safavi A., Abdollahi H., Nezhad M.R.H., et al., 2004, Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples *Spectrochim. Acta Part A*, 60, 2897-2901.
- [46] Farghaly O.A., 2003, Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode *Microchemical Journal*, 75, 119-131.
- [47] Korolczuk M., 2000, Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants, *Talanta* 53, 679-686.
- [48] Ensafi A.A. and Zarei K., 2000, Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent, *Talanta*, 52, 435-440.
- [49] Yaman M., Ince M. ,2006, Solid Phase Extraction and Preconcentration of Nickel in Mineral Waters with Amberlite XAD-7 PAR-loaded and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 27(6), 186-192.
- [50] Yıldız A., Genç Ö., 1993, *Enstrümental Analiz*, Ankara, 1-3.
- [51] Kılıç E., Köseoğlu F., 1996, *Analitik Kimya*, Ankara, 1-15.
- [52] Sneddon J., 1997, Ch. 5, In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey.
- [53] Yaman M., 2001, Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni and Al and their determination in water by STAT - FAAS, *Spectroscopy Letters*, 34, 763-773.
- [54] Ovari M. ve arkadaşları, 2001, Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 270, 768-775.
- [55] Sarıkaya Y., 2000, *Fizikokimya*, Gazi Büro Yayınevi, Ankara.
- [56] Piperaki E., Berndt H., Jackwerth E., 1978, Investigations on sorption of metal-chelates on activated carbon, *Analytica Chimica Acta*, 100, 589-596.

- [57] Mattson, J.S., Mark., H.B., 1971, Activated Carbon, Marcell Dekker, New York.
- [58] Brndt H., Messerschmidt J., 1981, Dithiophosphorsäure-O, O-Diethylester zur spuren anreicherung an aktivkohle, Z. Anal. Chem., 1-8.
- [59] Gucer S., Yaman M., 1992, Determination of vanadium in vegetable matter by FAAS, J. Anal. At. Spectrom., 7, 179-182.
- [60] Yaman M., Gucer S., 1994, Determination of vanadium in biological matrices by flame atomic absorption spectrometry with activated carbon enrichment, Fresenius J. Anal. Chem., 350, 504.
- [61] Yaman M., Gucer S., 1995, Determination of cadmium and lead in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry, Analyst, 120, 101-105.
- [62] Yaman M., Gucer S., 1998, Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after precocentration on activated carbon, Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica), 88 (7-8), 555-565.
- [63] Dakova I.G., Karadjova I.B., Georgieva V.T., Georgiev G.S., 2009, Polycarboxylic microsphere polymer gel for solid phase extraction of trace elements, Microchim Acta, 164, 55-61.
- [64] Ghaedi M., Ahmadib F., Tavakoli Z., Montazerzohori M., Khanmohammadic A., Soylak M., 2008, Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, Journal of Hazardous Materials, 152, 1248-1255.
- [65] Malcı S., Kavaklı C., Tuncel A., Salih B., 2005, Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly (p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, Analytica Chimica Acta, 550, 24-32.
- [66] Yaman M., 1998, Simultaneous enrichment of aluminium and lead with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by atomic absorption spectrometry, Mikrochimica Acta, 129, 115-119.
- [67] Narin I., Soylak M., 2003, The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Amborsorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry, Talanta, 60, 215-221.
- [68] Xie F., Lin X., Wu X., Xie Z., 2008, Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 74, 836-843.
- [69] Yaman M., Ince M., 2006, Solid phase extraction and preconcentration of nickel in mineral water samples with PAR-loaded amberlite XAD-7 and determination by flame atomic absorption spectrometry, Atomic Spectroscopy, 27(6), 186-192.

- [70] Rajesh N., Manikandan S., 2008, Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 754–757.
- [71] Kaya G., Akdeniz I., Yaman M., 2008, Solid phase extraction and preconcentration of nickel in water samples with activated carbon-PAR and flame atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 29(4), 150-155.
- [72] Yebra ve diğ. 2002, Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 57,85-93.
- [73] Ferreira ve diğ. 2000, An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 403, 259-264.
- [74] Tewari P.K., Singh A.K., 2000, Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS, *F. Journal Anal. Chem.*, 367, 562-567.
- [75] Saxena R., Singh A.K., 1997, Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: Synthesis and metal-ion uptake properties, *Analytica Chimica Acta* 340, 285-290.
- [76] Ramesh A., Mohan K.R., Sessaiah K., 2002, Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices, *Talanta*, 57, 243-252.

ÖZGEÇMİŞ

01.07.1982 yılında Malatya’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya’da tamamladım. 2003 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne başladım ve bu bölümü 2007 yılında başarıyla tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladım. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekteyim.