

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

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE Fe (III)
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Hasan ERGÜN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2009
KAYSERİ**

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

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE Fe (III)
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Hasan ERGÜN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FBY-09-703 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Kasım 2009
KAYSERİ**

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU danışmanlığında **Hasan ERGÜN** tarafından hazırlanan “**Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe(III) Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

20 / 11 / 2009

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN
Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR
Üye : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 08/12/2009 tarih ve 2009/42-03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



N. Ayyıldız
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar çalışmalarında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Zeki AYDIN ve Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında destek olan, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Yunus Emre ÜNSAL ve Ömer ERCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ve her zaman her durumda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE Fe(III) ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ

Hasan ERGÜN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2009

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada, su ve gıda örneklerinden Fe(III) iyonlarını seçimli olarak ayırmak ve deriştirmek için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak basit ve güvenilir bir metot geliştirildi. Bu amaçla, şelat yapıcı olarak yeni bir reaktif, 5-hidroksi-4-etil 5,6-dipiridin-2-il-4,5-dihidro-2H-[1,2,4] triazin-3-tiyon kullanıldı. Fe(III) iyonlarının geri kazanma değeri üzerinde, pH, elüsyon çözeltisinin hacmi ve derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapıcı iyonların etkileri araştırıldı. Optimum pH 5 olarak bulundu. Kantitatif elüsyon için elüent, 10 mL 2 M HCl seçildi. Metodun zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ($3s/b$, $\mu\text{g L}^{-1}$) ve bağıl standart sapma değerleri, sırası ile 25, 4.59 ve 1% dir. Metodun doğruluğu için iki sertifikalı referans madde TMDA 54.4 lake water ve 1568a rice flour analiz edildi. Elde edilen sonuçlar, sertifikalı değerler ile iyi bir uyum içindedir. Metot, su ve gıda örneklerindeki Fe(III) iyonlarının tayini için başarılı bir şekilde uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Fe(III); şelat yapıcı reçine; katı faz ekstraksiyonu; alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi.

PRECONCENTRATION OF Fe(III) IONS WITH SOLID PHASE EXTRACTION AND ITS DETERMINATION BY FAAS

Hasan ERGÜN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, Kasım 2009

Thesis Supervisor: Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ABSTRACT

In this study, a simple and reliable method has been developed to selectively separate and concentrate trace amounts of Fe(III) ions from water and food samples by using flame atomic absorption spectrometry. For this purpose, a new reagent, 5-hydroxy-4-ethyl-5,6-dipyridin-2-yl-4,5-dihydro-2H-[1,2,4] triazine-3-thione, was used as chelating reagent. Effects of pH, concentration and volume of elution solution, sample flow rate, sample volume and interfering ions on the recovery of the Fe(III) were investigated. The optimum pH was found to be 5. Eluent for quantitative elution was 10 mL of 2 mol L⁻¹ HCl. The preconcentration factor of the method, detection limit (3s/b, µg L⁻¹) and relative standard deviation values were found to be 25, 4.59 and 1%, respectively. In order to verify the accuracy of the method, two certified reference materials (TMDA 54.4 lake water and SRM 1568a rice flour) were analyzed. The results obtained were in good agreement with the certified values. The method was successfully applied to the determination of Fe(III) ions in water and food samples.

Keywords: Fe(III); chelating resin; solid phase extraction; flame atomic absorption spectrometry

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
GENELBİLGİLER	3
2.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri	3
2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	4
2.3. Katı Faz Ekstraksiyonu	7
2.4. Amberlite XAD Reçineleri	9
2.5. Demir ve İnsan Sağlığı İçin Önemi.....	11
3. BÖLÜM	
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	13
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları.....	14
3.1.1 Işık Kaynakları	14
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları	15
3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	16

3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	16
3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambları	16
3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	16
3.1.2. Atomlaştırmacılar	17
3.1.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar	17
3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar	18
3.1.3. Monokromatör	19
3.1.4. Alıcı	19
3.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	19
3.1.5.1. Kimyasal Girişimler	19
3.1.5.2. Fiziksel Girişimler	20
3.1.5.3. İyonlaşma Girişimi	20
3.1.5.4. Spektral girişimler	21
3.1.5.5. Zemin Girişimi	21
3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini	22
3.1.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi	22
3.1.6.2. Standart Ekleme Yöntemi	22
4. BÖLÜM	
DENEYSEL KISIM	23
4.1. Kullanılan aletler	23
4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	23
4.1.2. pH Metre	23
4.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler	23

4.3. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu	24
4.4. Şelat Yapıcı Reçinenin Hazırlanması.....	25
4.5. Fe(III) Tayini için Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi	25
4.5.1. pH Etkisi	25
4.5.2. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	26
4.5.3. Elüent Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi	27
4.5.4. Örnek Hacminin Etkisi.....	28
4.5.5. Matriks iyonlarının Etkisi	28
4.5.6. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı	29
4.6. Yöntemin Doğruluğu ve Örneklerle Uygulanması	30
4.6.1. Çeşme Suyu, Şişe Suyu, Kuyu Suyu ve Atık Su Örneklerinde Fe(III) Tayini.....	30
4.6.2. Yöntemin Gıda Örneklerine Uygulaması	31
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA VE SONUÇ	33
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	39

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Eser element terimi genel olarak katılarda 10^{-2} 'nin altındaki derişimlerde, çözeltide mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyinde bulunan elementler için kullanılır. Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir.

Metaller enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Eser elementler proteinler ve nükleik asitlerin sentezinde de görev alırlar. Eser elementler canlı organizmalar için oldukça önemlidir. Yaklaşık 50'ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir ve bu miktar ise yaklaşık olarak 10 grama kadar çıkabilmektedir. Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli kılmaktadır.

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprağın kirlenmesi bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple çevre kirliliğinden elektronik sanayiye kadar birçok değişik alanda eser elementlerinin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük bir önem kazanmıştır.

Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmıda enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır, hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması, bir diğerrinin az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati bir öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır.

Bu nedenle birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup günümüzde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Zenginleştirme işleminde immobilizasyon tekniğı de son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser metal iyonlarının immobilizasyon (kimyasal tutunma) ya da impregnation (fiziksel tutunma) ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında silikajel, naftalin, sepiolit, Amberlite XAD türü reçineler vb. sayılabilir. Analit doğrudan model çözelti ortamına ilave edilerek kolondan geçirilmektedir. Kolonda analit şelat yapıcıyla kompleks oluşturarak tutunmaktadır. Kolonda tutunan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edildikten sonra elüsyon çözeltisinin içeriğı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP- AES) vb. enstrümantal yöntemlerle tayin edilmektedir [1-5].

Bu çalışmada, doğal örneklerdeki eser düzeyde bulunan Fe(III) iyonlarının tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi.

4-Etil-5-hidroksi- 5,6- di-piridin- 2-il-4,5-dihidro- 2H- [1,2,4] triazin-3-tiyon ligandı Amberlite XAD-16 (AXAD 16) reçinesine tutturuldu ve hazırlanan reçine ile dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme sonrası Fe(III) derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edildi.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermektedir. 1940’lardan önce, 10^{-1} – 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} – 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} – 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. mg veya μ g düzeyindeki eser elementler, bulundukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında çok küçük derişimlerde [6].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser

element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde Őu problemlerle karŐılaŐılır: [7]

1. Eser element deriŐiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar k    k olması,
2. Çok k    k miktardaki baŐlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok b    k miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam giriŐimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve k    k bir hacimde toplanması.

2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element deriŐiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/g r  lt  oranının)  zerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse k    k hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme iŐlemleri uygulanır.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz Şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. **Makro – Mikro Ayırma:** Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileŐenler çözeltide kalır.
2. **Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileŐenler katı veya çözülmüŐ numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
3. **Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileŐenler diğer eser bileŐenlerden ayrılır.

Eser analizde ilk uygulama pek kullanılmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır.

Zenginleştirme yöntemleriyle eser elementler girişim yapan ortam bileşenlerinden ayrılarak daha k    k hacim içerisine alınıp deriŐtilir. Zenginleştirme yöntemlerinin

değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi ‘Geri kazanma Verimi’dir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95’lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimi olarak kabul edilir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

C_M ve Q_M : Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve Q_T : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit ve matriks miktarı.

$F_{T/M}$: zenginleştirme faktörü

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır [1].

Eser element analizi için yaygın olarak kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir [8].

Özütleme: Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde

özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazda bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

İyon Değiştirme: Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır.

Elektrolitik Biriktirme: Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Uçurma: Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri ancak inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirmede (As, Se, Sb, Te için), ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS)'de matriks ayrılması yaygındır.

Birlikte Çöktürme: Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsedme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 ppm (1mg/L)'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktardaki çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Katı Faz Özütlemesi: Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi elüsyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlite türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alana sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır [5, 9].

2.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

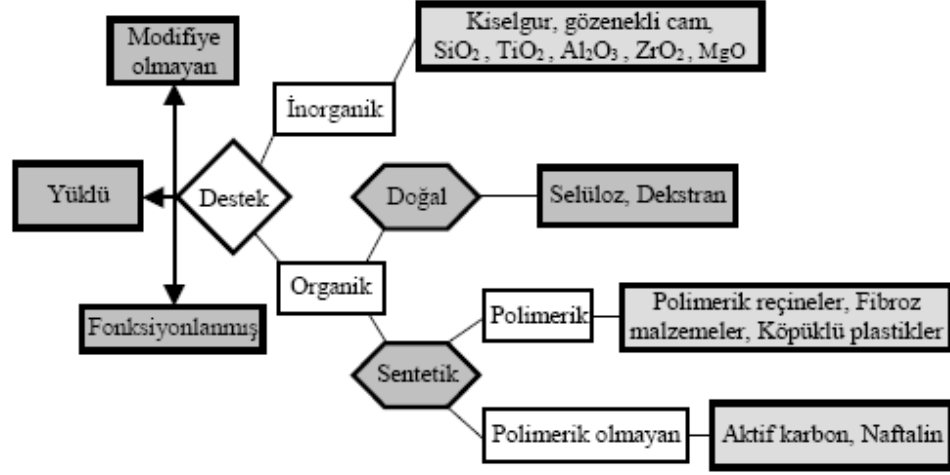
Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır.

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir.

Kromatografi, kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süper kritik akışkan olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş, kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar.

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözüten çözüne ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir [10].

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Yukarıda anlatılanlar Şekil 2.1’de [11] özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Katı Faz Özütlemesinde Kullanılan Adsorbanlar

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

Katı faz özütlemesinin temeli sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasına dayanır. Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile karşılaştırıldığında daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması gibi bazı avantajlara sahiptir.

Prensip olarak sıvı-sıvı özütlemesine benzer olan katı faz özütlemesinde fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasında etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme imkânı sağlar. Yöntem, genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş ya da diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü kullanılarak elüe edilir. Katı faz özütlemenin ilk uygulamaları elli yıl önce yapılmıştır. 1970'lerin ortasına kadar sıvı-sıvı özütlemesine alternatif bir yöntem olarak gelişme göstermiş ve son on beş, yirmi yılda daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Katı faz özütlemesinde sıvı faz içerisindeki analitler bir katı faz üzerine alınır. Katı faz ekstraksiyonu katı fazın sıvı örnekle karıştırılmasıyla yapılan çalkalama tekniği ya da küçük bir kolon içine yerleştirilen katı fazdan sıvı haldeki örneğin geçirilmesi ile

yapılabildiği gibi bir filtre üzerine yerleştirilen katı fazdan numunenin geçirilmesiyle de uygulanabilir [11].

2.4. Amberlite XAD Reçineleri

Organik esaslı sentetik amberlit reçineleri elde edilişleri ve kullanılışları bakımından, iyon değiştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında amberlit C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD- 2,-4,-7,-8,-11,-16 ve - 1180 v.b. gibi polimerik reçineler sayılabilir [8].

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilir. Ayrıca elüent olarak, organik maddelerin yanı sıra asidik veya bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bazı Amberlit XAD reçinelerinin özellikleri Tablo 2.1’de verilmistir.

Tablo 2.1. Çeşitli Amberlit XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri.

Reçinenin Adı (Amberlit)	Kimyasal Yapısı	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å)	Ortalama Çapı (µ)	Ugulamaları
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük molekül ağırlıklı türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve anti biyotiklerin geri kazanımında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük molekül ağırlıklı ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında.
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada

Ayata ve ark., N,N-dibütil-N'-benzoiltiyöüre tutturulmuş Amberlit XAD-16 reçinesini hazırlamışlar ve Ag(I) iyonunun tayini için kullanmışlardır. Kantitatif adsorpsiyon için optimum pH aralığı 2-5 arasında bulunmuştur. Elüsyon, 1M HCl de 1M tiyöüre kullanılarak yapılmıştır [12].

Tokalioğlu ve ark., Amberlit XAD 16 reçinesini göl sularındaki Cr, Ni, Cu, Cd ve Pb iyonlarının kimyasal formlarının tayini ve zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. Humik maddelere bağlı ve serbest metal iyonlarının tayinlerini FAAS ve GFAAS kullanarak yapılmıştır [13].

Tokalioğlu ve ark., Amberlite XAD-16 reçinesi ve sodyum tetraborat kullanarak su örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir [14].

Sharma ve Pant tarafından XAD-16 reçinesi gallik asit ile doyurulmuş, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) elementleri zenginleştirilerek tayin edilmiştir. Reçinenin TGA, IR ve BET analizleri yapılmıştır. pH, zaman, örnek hacmi ve örnek akış hızı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Zenginleştirme faktörü ise Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) elementleri için 300, 200, 400, 285.7, 300 ve 400 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem, ırmak ve endüstriyel su örneklerindeki metal iyonlarının tayini için kullanılmıştır [15].

Memon ve arkadaşları tarafından asetil aseton ile XAD-16 doyurularak endüstriyel su örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi yapılmıştır. Cr (III) için pH 5-7 arasında, Cr (VI) ise pH 1'de tutunmuş ve elüyon sırası ile 5mL of 2 M HNO₃ and 2 M NaOH kullanılarak yapılmıştır. Cr (III) ve Cr (VI) için zenginleştirme faktörü sırayla 100 ve 140 bulunurken, gözlenebilme sınırları 0.02 ve 0.014 µg mL⁻¹ olarak elde edilmiştir [16].

Venkatesh ve Singh, yaptıkları çalışmada Amberlit XAD-16 reçinesine 4- {[(2-hidroksifenil) imino] metil }-1,2-benzenediol (HIMB)'ı bağlamış ve Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III) ve Co(II) iyonlarının tayini için kullanmışlardır. Kantitatif geri kazanma değerleri pH 5.0–8.0 aralığında bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı değerleri, 0.44- 3.23 µg/L arasında bulunmuştur [17].

Gopalan ve Ajai, 2,3-Dihydroxypyridine ile yüklü Amberlite XAD-16 reçinesini kullanarak, Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III), ve Co(II) iyonlarının tayinini pH 4.0-6.5 aralığında gerçekleştirmişlerdir. Metal iyonlarının gözlenebilme sınırı değerleri (kör + 3s), sırası ile 2.90, 3.80, 5.17, 7.02, 1.91, 1.63, 4.59, ve

5.02 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur [18].

2. 5. Demir ve İnsan Sağlığı İçin Önemi

Kimyasal olarak Fe simgesiyle gösterilen demir, yeryüzünde çok bulunan bir elementtir. Kimyasal olarak +2 değerlikli olan demir, okside olmaya çok meyillidir. Demirin bu özelliği, vücutta oksijen tutmasına yol açmaktadır. Besinlerle alınan demirin büyük bir bölümü üç değerli ferri demir bileşikleri şeklindedir.

Organizmada demir, başlıca hemoglobin, miyogloblin, sitokromlar olmak üzere çeşitli dokulara dağılmış halde bulunur. Hemoglobin, kan globulini manasına gelip, kana kırmızı

rengini veren ve oksijen taşımada görevli alyuvarların yapısında bulunan porfirin türevlerinden bir proteindir. Miyoglobine ise, kırmızı kaslarda yoğun olarak bulunan ve kaslarda oksijen tutulumunu sağlayan bir proteindir. Vücuttaki bütün demir miktarı 4–5 g kadardır. Bunun %65'i hemoglobine, %4'ü miyoglobine, %1'i çeşitli hem bileşiklerine, %1'i de plazmada transferrine bağlıdır. Transferrin ise plazmada ilgili dokulara demir taşınmasında görevli bir proteindir. Geri kalan %15–30 kadarı da ferritin halinde retikuloendoteliyal sistem ve karaciğer parankim hücrelerinde (Hepatosit) depo edilir.

En önemli demir kaynakları önem sırasına göre, et, karaciğer, yumurta, böbrek, pekmez, kuru meyveler, yeşil yapraklı sebzelerdir. En iyi demir kaynağı karaciğerdir. Ayrıca tahılların mayalandırılarak kullanılması, fitatları azaltıp, demirin kullanımını artırır. Buna karşın yemekle içilen çay, demirin emilimini azaltır. Demir bakımından zengin olan diğer besinler arasında, kuru fasulye, mercimek ve bezelye gibi baklagillerde sayılabilir. Hayvansal organizma, büyük oranda alyuvarlarda bulunan demiri tekrar tekrar kullandığından, demir gereksimi oldukça azdır. Kadınların demir gereksinimi erkeklerden fazladır. Yetişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı, vücuttan kaybolan demir kadardır. Bu miktar ortalama 1-2 mg demir/gün olarak hesaplanmıştır. Normal diyetteki demirin 1/10'unun emildiği düşünülürse, günlük alınması gerekli demir miktarı 10-15 mg'dır. Süt çocuklarında günlük demir gereksinimi 1-2 mg, yetişkin erkeklerde 10, kadınlarda 20, gebelikte 30–35 mg demir önerilir [19].

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir.

3000 K den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Atomlar için absorpsiyon hatları doğal olarak yaklaşık 10^{-5} nm civarında bir genişliğe sahiptirler. Bu genişlik atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki yaşama sürelerinin sonucudur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, Beer–Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Beer – Lambert yasası ile $A = \epsilon bc = \log (I_0 / I)$ şeklindedir [20].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki moleköl şekli ile ilgilenmez. Örneğin, bir su örneğindeki toplam sodyum tayininde bu sodyumun hangi moleköl şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem çok duyarlıdır.

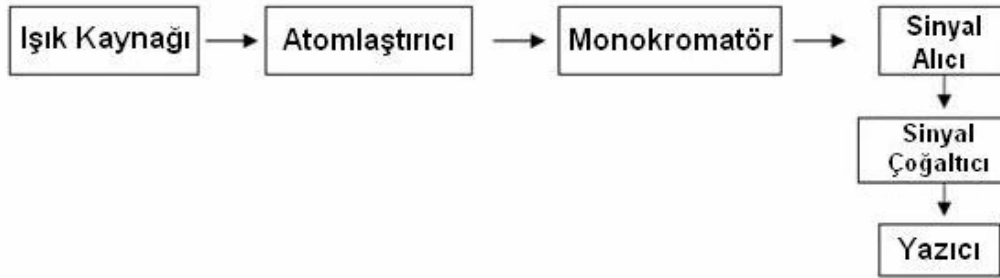
Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma

zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır ve $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir [21].

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analiz elementinin ışını yayan ışın kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ile elektronik devrelerdir. AAS'nin blok şeması ve şematik görünümü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şe

kil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.

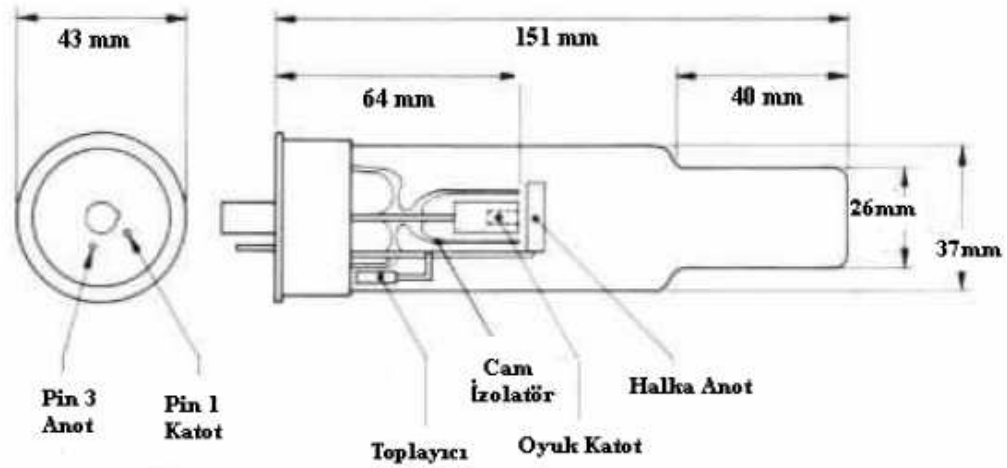
AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorpsiyon ölçülür.

3.1.1. Işık Kaynakları

Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ Å}$ genişliğinde). Bu hatlar sürekli ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır [20].

3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır (Şekil 3.2). Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lambadaki katotla anot arasında belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır.



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası.

3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [22].

3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

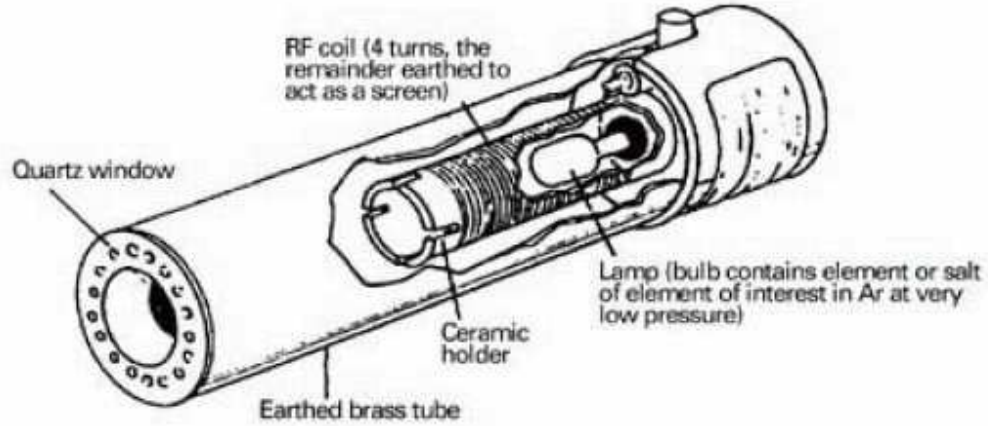
3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarından ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. 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 elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga 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 lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur. Bu

lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [1].



Şekil 3.3. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL).

3.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 3.1’de verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir.

Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 3.1. AAS’de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	N ₂ O	2800
Asetilen	Oksijen	3100

3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır [21].

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).

2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200 – 700 °C).
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyeyle olur (1800–2500°C).
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır.

3.1.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS’de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

3.1.4. Alıcı

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere alıcı (dedektör) denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

3.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

3.1.5.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük

derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiiğı olduğı gibi metal-ametal bileşiiğı de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğeri atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değıştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değıl ve istenmiyorsa aşğıdaki yöntemler uygulanabilir.

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

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez.

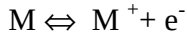
3.1.5.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğın bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğın seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağı olduğı için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler.

3.1.5.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral

hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbandsan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



dengeşi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

3.1.5.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir band şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yöntemindeki doğrunun eğimi sabit kaldığı halde absorpsiyon büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.1.5.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan moleköl ve radikallerin absorpsiyon yapması ve

küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalgaboylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, tayin edilecek bileşenin en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalgaboyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

3.1.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

3.1.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, doğal örneklerdeki eser düzeyde bulunan Fe(III) iyonlarının tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. 4-Etil-5-hidroksi-5,6-di-piridin-2-il-4,5-dihidro-2*H*-[1,2,4]triazin-3-tiyon ligandı Amberli- te XAD-16 (AXAD 16) reçinesine tutturuldu ve hazırlanan reçine ile dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme sonrası Fe(III) derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edildi.

4.1. Kullanılan Aletler

4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada, Fe(III) tayini için Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çalışma parametreleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler.

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı (mA)	Alev gazları	
				Hava (L/dk)	Asetilen (L/dk)
Fe	248,3	0,2 H	30	17	2,2

4.1.2. pH Metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için WTW pH 315i marka dijital pH metre kullanıldı.

4.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve ters osmoz sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı.

pH 1–2–3 tamponu: 250 mL 0,2 M KCl üzerine 0,2 M HCl'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 4–5–6 tamponu: 250 mL 1 M CH₃COOH üzerine 1 M NaOH'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 8–10 tamponu 250 mL 1 M NH₃ üzerine 1 M HCl 'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg/L olan % 65'lik HNO₃'den 6,9 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg/L olan % 65'lik HNO₃'den 1,38 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg/L olan % 37'lik HCl'den 8,3 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg/L olan %37'lik HCl'den 16,6 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

10.000 µg/mL'lik Na⁺ stok çözeltisi: 2,543 g NaCl tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

10.000 µg/mL'lik K⁺ stok çözeltisi: 1,9067 g KCl tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

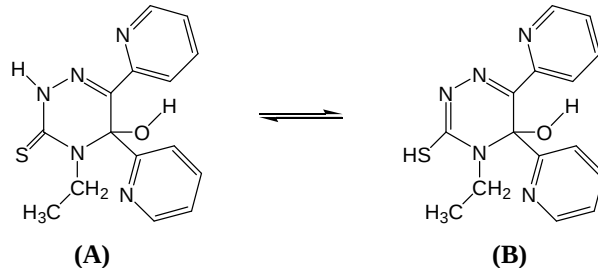
10.000 µg/mL'lik Ca²⁺ stok çözeltisi: 5,8922 g Ca(NO₃)₂·4H₂O tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

10.000 µg/mL'lik Mg²⁺ stok çözeltisi: 5,2759 g Mg(NO₃)₂·6H₂O tartılıp saf suda çözülerek 50 mL'ye tamamlandı.

10.000 µg/mL'lik SO₄²⁻ çözeltisi: 1,194 g Na₂SO₄ tartılıp 100 mL'ye tamamlandı.

4.3.Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bileşik, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde sentez edilmiştir [23]. Şelat yapıcı reçinenin yapısı şekil 4.1.' de görülmektedir. 10 mmol 2-hidroksi-1,2-dipiridin-2-il-etanon ve 20 mmol tiyosemikarbazit bileşenleri 50 mL mutlak etanolde geri soğutucu altında 20 saat karıştırılmıştır. Katalizör olarak *p*-toluensülfonik asit kullanılmıştır. Oda sıcaklığına soğuttuktan sonra, ürün yavaş yavaş su ilave edilerek çöktürülmüş, süzölmüş, bol miktarda soğuk etanol ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₅H₁₅N₅OS olup, molekül ağırlığı: 313,38 g/mol dür. Sentezlenen bileşiğin yapısı ve tautomeri dengesi Şekil 4.1 de verilmektedir.



Şekil 4.1. 4- Etil- 5- hidroksi - 5,6- di- piridin- 2- il- 4,5- dihidro- 2*H*- [1,2,4] triazin -3- tiyon bileşiğinin yapısı.

4.4. Şelat Yapıcı Reçinenin Hazırlanması

0.5 g Amberlite XAD-16 reçinesi tartıldı. 1 M HNO₃ ve bol saf su ile yıkandı, etüvde kurutuldu. 10 mL % 1'lik (w/v) reaktif asetonla çözüldü ve 0,5 g reçine ile karıştırıldı. Yaklaşık 2 saat çalkalama sonrasında hazırlanan şelat yapıcı reçine cam kolona dolduruldu.

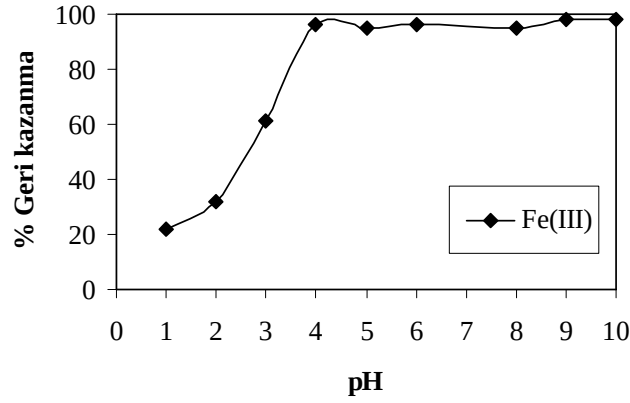
4.5. Fe(III) Tayini için Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi

20 µg Fe(III) içeren 25 mL'lik model çözeltinin pH'sı, asetik asit/asetat tampon çözeltisi kullanarak pH 5'e ayarlandı. Kolon, önce pH 5 tamponu ile şartlandırıldı ve ardından model çözelti 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Reçine üzerinde tutunan Fe(III) iyonları 10 mL 2 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elüattaki Fe(III) derişimi FAAS ile belirlendi.

4.5.1. pH Etkisi

Şelat yapıcı reçine ile dolgu kolonda Fe(III) iyonlarının zenginleştirilmesi ve geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi incelendi. Bu amaçla 20 µg Fe(III) iyonu içeren model

çözeltiler kullanıldı. Çözeltilerin pH'sı 2-10 aralığında uygun tampon çözelti kullanılarak ayarlandı. Kolonda tutunan Fe(III) iyonları 10 mL 2 M HCl kullanılarak elüe edildi. Elüattaki Fe(III) derişimleri FAAS ile belirlendi. Şekil 4.2. Fe(III) iyonlarının geri kazanma değerlerine pH'nın etkisini göstermektedir. Fe(III) iyonlarının geri kazanma değeri pH 4-10 aralığında kantitatifdir ($\geq$ % 95). Bu sonuçlara göre, optimum pH 5 olarak seçildi. Reaktif olmaksızın pH 5'de yapılan çalışmada, Fe(III) için geri kazanma değeri %69 olarak bulundu.



Şekil 4.2. Fe(III)'ün Geri Kazanma Değerine pH'nın Etkisi.

4.5.2. Örnek Akış Hızının Etkisi

Çözelti içerisindeki Fe(III) iyonları şelat yapıcı reçine ile dolgulu kolon üzerinden geçerken adsorban üzerinde ve/veya adsorban tanecikleri arasındaki boşluklarda tutunur. Örnek akış hızı Fe(III) iyonlarının tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ve aynı zamanda aşırı süre kaybından kaçınacak kadar hızlı olmalıdır. Optimum şartlar altında (pH: 5, elüent: 10 mL 2 M HCl) örnek çözeltisinin akış hızının Fe(III) iyonlarının geri kazanımına olan etkisi çalışıldı. Sonuçlar Tablo 4.3.'de verilmiştir. 2-4 mL/dk örnek akış hızlarında Fe(III) için geri kazanma değerleri %91-97 arasında değişmiştir. Optimum örnek akış hızı olarak 2 mL/dk alınmıştır.

Tablo 4.2. Örnek Akış Hızının Etkisi (n=3).

Örnek akış hızı	% GK $\pm$ s
2 mL/dk	97 $\pm$ 2
3 mL/dk	91 $\pm$ 1
4 mL/dk	91 $\pm$ 1

5 mL/dk	87 ± 1
6 mL/dk	86 ± 1
8 mL/dk	82 ± 1

4.5.3. Elüent Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi

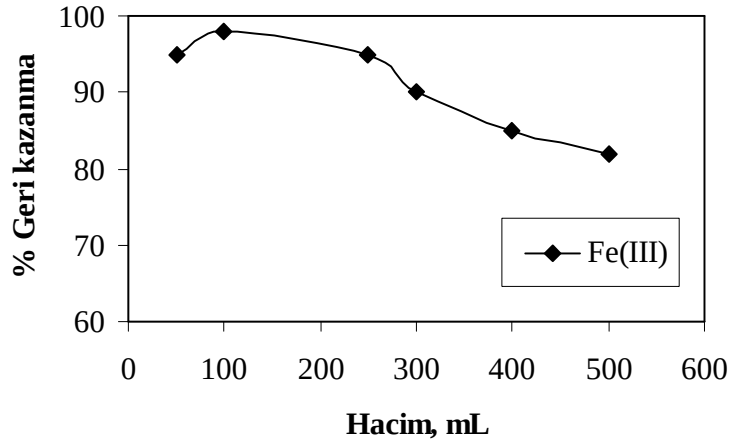
Şelat yapıcı reçine üzerine adsorbe olan Fe(III)'ün elüsyonu için elüent olarak farklı hacimlerde seyreltik asit çözeltileri kullanıldı. Elüent olarak 0.5 M HNO₃, 1 M HNO₃, 2 M HNO₃, 3 M HNO₃, 0.5 M HCl, 1 M HCl ve 2 M HCl ile 5-20 mL'lik hacimlerde çalışıldı. Sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Elüent olarak 10 mL 2 M HCl seçilmiştir.

Tablo 4.3. Fe(III)'ün Geri Kazanma Değerine Elüentin Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi.

Elüent derişimi	Hacim, mL	% GK ± s
0.5 M HNO ₃	20	75 ± 2
1 M HNO ₃	5	28 ± 1
	10	85 ± 3
	20	87 ± 2
1.5 M HNO ₃	20	89 ± 1
2 M HNO ₃	5	80 ± 4
	10	95 ± 2
	20	96 ± 2
3 M HNO ₃	20	95 ± 2
0.5 M HCl	20	76 ± 2
1 M HCl	5	69 ± 1
	10	90 ± 3
	20	98 ± 1
1.5 M HCl	20	98 ± 1
2 M HCl	5	81 ± 1
	10	96 ± 3

4.5.4. Örnek Hacminin Etkisi

Optimize edilen şartlarda 20 µg Fe(III) içeren 50 ile 500 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlandı ve zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Fe(III) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler şelat yapıcı reçine ile dolgulu kolondan geçirildikten sonra 10 mL 2 M HCl ile elüe edildi. 50-250 mL hacim aralığında Fe(III) iyonlarının geri kazanma değeri kantitatifdir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.3. Fe(III)’ün Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi.

4.5.5. Matriks iyonlarının Etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında, alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve çoğu doğal örneklerin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların Fe(III) iyonlarının geri kazanma değerlerine etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler, 20 µg Fe(III) içeren model çözeltilere farklı derişimlerde eklenmiş ve pH’sı 5’e ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Elüsyon sonrası bulunan değerler Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.4. Fe(III)'ün geri kazanma değerine bazı matriks iyonlarının etkisi (n=3).

İyon	Tuzu	Derişim (mg L ⁻¹)	(%) GK± s
Na ⁺	NaCl	250	95 ± 4
		500	91 ± 2
		1000	86 ± 2
K ⁺	KCl	250	96 ± 2
		500	91 ± 2
		1000	88 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	250	93 ± 2
		500	85 ± 1
		1000	84 ± 2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	250	98 ± 2
		500	86 ± 2
		1000	82 ± 2
Cl ⁻	NaCl	500	94 ± 3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	250	95 ± 2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	94 ± 3

4.5.6. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı

Yöntemin gözlenebilme sınırı değerini bulmak için optimum şartlarda 25 mL'lik kör çözelti (n=15) kolondan geçirildi. Fe(III) için, kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) hesaplanan gözlenebilme sınırı değeri 4.59 µg/L'dir. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 25 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alınmıştır.

Yöntemin kesinliği için optimum şartlarda (20 µg Fe(III), pH 5, örnek akış hızı: 2 mL/dk) ardışık 10 çevrim yapıldı ve Fe(III) için geri kazanma değeri % 95 ± 1 bulundu.

4.6. Yöntemin Doğruluğu ve Örneklerle Uygulanması

4.6.1. Çeşme Suyu, Şişe Suyu, Kuyu Suyu ve Atık Su Örneklerinde Fe(III) Tayini

Çeşme suyu örnekleri Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndan alındı ve ön işlem yapılmadan analiz edildi. Kuyu suyu Mevlana Mahallesi'nden alındı. Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde yer alan bir fabrikadan atık sular temin edildi. Su örnekleri daha önceden yıkanmış ve kurutulmuş polietilen kaplara alındı ve sonra 0.45 µm'lik membran filtre ile süzüldü, asitlendirildi ve analiz edildi. Atık su örnekleri HNO₃ ve H₂O₂ ile analiz öncesi parçalandı. Su örneklerinde Fe(III)'ün analizi aşağıdaki gibi yapıldı.

Fe(III)'ün tayini için şelat yapıcı reçine kullanılarak geliştirilen zenginleştirme yöntemi, hazır içme suyu, çeşme suyu, kuyu suyu ve atık su örneklerine uygulandı. Bu amaçla değişen miktarlarda Fe(III) su örneklerine ilave edildi (çeşme suyu 100 mL, şişe suyu 200 mL, kuyu suyu 200 mL, atık su 10 mL). Zenginleştirme yöntemi sonrası Fe(III) derişimleri FAAS ile belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.5.'de görölmektedir. Su örneklerindeki Fe(III)'ün geri kazanma değerleri % 92-106 olarak bulundu. Önerilen metodun doğruluğu sertifikalı referans maddede (TMDA 54.4) Fe(III) tayini yapılarak onaylandı. Bulunan değer (379 ± 4 µg/L) sertifikalı değerle (382 ± 5 µg/L) iyi bir uyum içindedir.

Tablo 4.5. Su Örneklerinde Fe(III) Tayini.

Örnek	Eklenen, µg/L	^a Bulunan, µg/L	% GK
Çeşme suyu	-	<GS	-
	100	106 ± 6	106
	200	206 ± 5	103
Şişe suyu	-	9.63 ± 2.76	-
	50	61.2 ± 3.2	103
	100	109 ± 3	99
Kuyu suyu	-	30.9 ± 2.4	
	50	76.9 ± 2.4	92
	100	131 ± 2	100
^b Atık su	-	0.97 ± 0.08	
	1.0	1.96 ± 0.08	99
	2.0	3.00 ± 0.14	102

^a: $\bar{x} \pm s$, n=3, ^b: µg/mL

4.6.2. Yöntemin Gıda Örneklerine Uygulaması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem 1568a Rice flour standart referans maddesine uygulandı. Bu amaçla katı SRM'den 0.50 g tartılıp behere alındı. Üzerine 10 mL derişik HNO₃ eklenip ısıtıcı tabla üzerinde 130°C'de kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutulup üzerine 3 mL derişik H₂O₂ eklenip yeniden kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Örneklerin hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı ve geliştirilen yöntem uygulandı. Bulunan değer, 7.5±0.1 µg/g ve sertifikalı değer, 7.4 ± 0.9 µg/g olup, geri kazanma değeri % 101 olarak elde edilmiştir.

Marketten alınan gıda örnekleri 110°C’de 2 saat kurutuldu ve öğütüldü. Bu örneklerden 0.50 g tartılıp behere alındı. SRM için uygulanan çözme işlemi ile örnekler çözüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 da görülmektedir.

Tablo 4.6. Gıda Örneklerinin Analiz Sonuçları (n=3).

Örnek	Derişim, ($\bar{x} \pm s$), $\mu\text{g/g}$
	Fe
Makarna	22.2 ± 1.6
Buğday	23.8 ± 0.7
Un	19.5 ± 1.9

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Eser elementlerin analizi öncesinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin amacı, daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılmasıdır. Ayırma ve zenginleştirme için sıkça kullanılan teknikler; iyon değıştirme, elektro biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonudur.

Bu çalışmada eser düzeydeki Fe(III) tayini için 4-Etil-5-hidroksi-5,6-di-piridin-2-il-4,5-dihidro-2*H*-[1,2,4]triazin-3-tiyon/XAD-16 dolgulu kolonda ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bunun için yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Bu çalışmada, Fe(III) iyonlarının tayin öncesi zenginleştirilmesi ve yöntemin optimizasyonu için bazı analitik parametreler incelenmiştir. Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; ortamın pH'sı, elüent türü ve derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon (matriks) etkileridir. Analitin kantitatif olarak tayini için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanılmıştır. Fe(III), pH 5'de kolonda tutunmuştur. Elüsyon 10 mL 2 M HCl ile yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda anlatılmıştır.

Şelat oluşumunda pH önemli bir faktör olduğundan, Fe(III) iyonlarının kolonda tutunması için pH'nın etkisi incelendi. Bunun için 20 µg Fe(III) içeren model çözeltilerin pH'sı 2-10 aralığında değıştirildi. Şekil 4.2'de Fe(III)'ün geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi görölmektedir. Fe(III)'ün pH 4-10 aralığında geri kazanımı ≥ 95 olarak gözlenmiştir. Optimum pH 5 olarak seçilmiştir.

pH'sı 5'e ayarlanan model çözeltilerde elüent cinsi ve hacminin etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Elüent olarak 0,5 M HNO₃, 1 M HNO₃, 1,5 M

HNO₃, 2 M HNO₃, 3 M HNO₃, 0,5 M HCl, 1 M HCl, 1,5 M HCl ve 2 M HCl ile çalışıldı. Optimum elüent olarak 10 mL 2 M HCl seçilmiştir.

Yöntemin uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısım, örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 2-8 mL/dk arasında değişen hızlarda kolondan geçirildi. Akış hızı 2 mL/dk iken Fe(III) iyonları kantitatif olarak geri kazanılırken, diğer akış hızlarında kantitatif değerde tutunamamıştır. Optimum geri kazanma değeri akış hızı 2 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Eser elementler gerçek örneklerde düşük derişimlerde bulunurlar. Tayin edilebilmeleri için zenginleştirme faktörünün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu da ancak yüksek örnek hacimlerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır. Bu nedenle 50-500 mL arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitin geri kazanma çalışması yapıldı. 50-250 mL hacim aralığında Fe(III) iyonlarının geri kazanma değeri kantitatifdir. Sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Son hacim 10 mL olduğundan 250 mL'lik örnek hacmi ile çalışıldığında zenginleştirme faktörü 25 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki Fe(III) iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Musluk suyu ve göl suyu bile K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve Cl⁻ gibi girişim yapıcı türler içermektedir. Bu nedenle alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle Fe(III) iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH'sı 5'e ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Tablo 4.4'de görüldüğü gibi, Na⁺, K⁺, Ca²⁺Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ gibi anyon ve katyonların oluşturduğu matriks ortamının Fe(III)'ün geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelenmiş ve eklenen matriks iyonları ortamında Fe(III)'ün geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür.

Fe(III) iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 15 paralel 25 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı

alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Fe(III) için gözlenebilme sınırı değeri (3s/b), 4.59 µg/L olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile doğal su örneklerinde geri kazanma çalışması yapıldı. Bu amaçla 100 mL Analitik Kimya araştırma laboratuvarı çeşme suyu, 200 mL Mevlana Mahallesi kuyu suyu, 200 mL hazır içme suyu ve 10 mL Kotaş Emaye Fabrikası atık suyuna değişen oranlarda Fe(III) iyonu eklendi. Yöntem her bir çalışmaya üç paralel olarak uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.'de verilmiştir. Su örneklerindeki Fe(III)'ün geri kazanma değerleri % 92-106 olarak bulunmuştur.

Model çözelti ortamında geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin doğruluğunu belirlemek amacıyla iki standart referans madde analizi yapıldı. TMDA 54.4 su standart referans maddesi analizinden elde edilen sonuç, $(379 \pm 4 \text{ µg/L})$ sertifikalı değerle $(382 \pm 5 \text{ µg/L})$ iyi bir uyum içindedir. SRM 1568a Rice flour standart referans maddesi'nde Fe(III) analizi de yapıldı. Bulunan değer, $7.5 \pm 0.1 \text{ µg/g}$ ve sertifikalı değer, $7.4 \pm 0.9 \text{ µg/g}$ olup, geri kazanma değeri % 101 olarak elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem ayrıca bazı kuru gıda maddelerine de uygulanmıştır. Bu amaçla marketten alınan makarna, buğday ve un örneklerinden 0.50 g tartılıp behere alındı. SRM için uygulanan çözme işlemi ile örnekler çözüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 da görölmektedir. Fe(III) derişimleri ($\bar{x} \pm s, \text{µg/g}$), makarna için 22.2 ± 1.6 , buğday için, 23.8 ± 0.7 ve un için 19.5 ± 1.9 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan Fe(III) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. İlaveten, şelat yapıcı reçine ile kantitatif geri kazanma değerlerinde bir değişme olmaksızın en az 50 kez çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Oymak, T., Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.
2. Aydın, Z., Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskobu İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
3. Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Palladyum'un Amberlite XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1998.
4. Büyükpatri, E., Altın, Paladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
5. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
6. Hazer, O., Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
7. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., Co-precipitative Pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, Talanta, 47, 1237–1243, 1998.
8. Tokalıoğlu, Ş., Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
9. Divrikli, Ü., Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.

10. Kılıç, E., Köseoğlu F., Analitik Kimya, Ankara, Bilim Yayıncılık, 12–20, 660–665, 1991.
11. Ercan, Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu -AAS Kombinasyonu ile Tayini, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
12. S, Ayata., İ, Kaynak., M, Merdivan., Solid Phase Extractive Preconcentration of Silver from Aqueous Samples, Environmental Monitoring and Assessment, 153, 333-338, 2009.
13. Ş, Tokaloğlu., Ş, Kartal., L, Elçi., Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry after Sorption on Amberlite XAD-16 resin, Analytical Sciences, 16, 1169-1174, 2000.
14. Ş, Tokaloğlu., Ş, Kartal., L, Elçi., Determination of Some Trace Metals in Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration on Amberlite XAD-16 Resin With Sodiumtetraborate, Annali di Chimica, 92, 1119-1112, 2002.
15. Sharman, R.K., Pant, P., Preconcentration and Determination of Trace Metal Ions from Aqueous Samples by Newly Developed Gallic Acid Modified Amberlite XAD-16 Chelating Resin, Journal of Hazardous Materials, 163, 295-301, 2009.
16. Memon, J.R., et al., Use of Modified Sorbent for the Separation and Preconcentration of Chromium Species from Industrial Waste Water, Journal of Hazardous Materials, 163, 511-516, 2009.
17. Venkatesh, G., Singh, A.K., 4-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl}-1,2-Benzenediol (HIMB) Anchored Amberlite XAD-16: Preparation and Applications as Metal Extractants, Talanta, 71, 282-287, 2007.
18. Venkatesh, G., Singh, A.K., Macromolecular Chelator-Amberlite XAD-16 Anchored with 2,3-Dihydroxypyridine (DHP) for Enrichment of Metal Ions before Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Separation Science and Technology, 42, 3429-3446, 2007.
19. <http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/demir1.asp>, 2009.
20. Gündüz, T., İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.

21. Enstrümental Analiz Laboratuvarı Notları, Erciyes Üniversitesi, Kayseri 2001
22. Tokaloğlu, Ş., XAD-1180 Reçinesi İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1993.
23. Çukurovalı, A., New Route to Synthesis of Unexpected Pyridoin Derivatives: Their Structure Determination with Spectroscopic and X-Ray Methods, Synthetic Communications, 39, 4396-4406, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan Ergün

Baba Adı : Mustafa

Ana Adı : Fatma

Doğum Yeri : Adana

Doğum Tarihi : 10.12.1983

İlkokulu Adana'da ortaokul ve liseyi Kayseri'de tamamladı. 2003 yılında kazanmış olduğu Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2007 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri

Adres: Zümrüt Mahallesi, Vural Sokak, Yarkent Apt. No:14/15, 38090, Kocasinan \ Kayseri

GSM: 0535 243 60 80

e-mail: hasanergun8307@hotmail.com