T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

Bazı metallerin tayinleri öncesi birlikte çöktürme ile zenginleştirilmesi

Proje No
FBY-10-3028

Proje Türü
Tez Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü
Adı Soyadı
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Birimi/Bölümü
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Ayşe AYDIN

Birimi/Bölümü
Fen Bilimleri Enstitüsü

03-2010

KAYSERİ

T.C
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan
Ayşe AYDIN

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2010
KAYSERİ

T.C
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan
Ayşe AYDIN

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından FBY-10-3028 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2010
KAYSERİ

i

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında Ayşe AYDIN tarafından hazırlanan "**Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi** "adlı bu çalışma , jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

23/08/2010

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye: Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulu'nun 07/09/2010 tarih ve 2010/32-10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

07.09.2010

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmalarım sırasında her türlü manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a sonsuz saygı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

" Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi (EÜBAP-FBY-10-3028)" başlık ve numaralı tez projesi ile tezimizi maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve destek olan Arş. Gör. Erkan YILMAZ 'a, doktora öğrencileri Y.Emre ÜNSAL ve Ali DURAN'a ,yüksek lisans öğrencileri Nebiye KIZIL, Duygu HASERCAN ve İpek MURAT 'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Yine tez çalışmalarım boyunca destek olan ve maddi – manevi yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Ayşe AYDIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2010
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plasma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktüf eşleşmeli plasma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi modern instrumental tekniklerle metal iyonlarının tayinleri genellikle matriksten etkilenir. Katı faz özütlemesi, iyon değiştirme, elektrobiriktirme, sıvı-sıvı özütlemesi ağır metal iyonları için sıkça kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleridir. Birlikte çöktürmede eser düzeydeki metaller için etkin tekniklerden birisidir.

Bu çalışmada, demir(III), kadmiyum(II), nikel(II), kobalt(II), bakır(II) ve kurşun(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri öncesi tulyum (III) hidroksit ($Tm(OH)_3$) ile birlikte çöktürülmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi sunulmuştur. Analitler için kantitatif geri kazanma degerleri için, reaktif miktarları, örnek hacmi, çökelek olusum süresi gibi analitik parametreler optimize edilmistir. Matriks iyonlarının etkileri de arastırılmıstır. Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları Fe(III), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) için sırasıyla 0.50 µg/L, 1.41 µg/L, 1.60 µg/L, 0.10 µg/L , 0.50 µg/L, 0.51 µg/L olarak bulunmuştur. Ortalama geri kazanma değerleri genelde % 95 –105 aralığındadır. Geliştirilen yöntem bazı doğal örneklere uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tulyum(III) hidroksit, Birlikte çöktürme, Ayırma, Zenginleştirme, Alevli atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS BEFORE DETERMINATION BY COPRECİPİTATİON

Ayşe AYDIN

Erciyes University, **Institute of Science**
M. Sc. Thesis, August 2010
Supervisor of Thesis: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

The determination of metal ions by various modern instrumental techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) etc are generally affected by matrix. Solid phase extraction, ion-exchange, electrodeposition, liquid-liquid extraction are widely used separation-enrichment techniques for heavy metals. Coprecipitation is also one of the efficient technique for metals at trace levels

In this work, a separation-preconcentration procedure based on the thulium(III) hydroxide ($Tm(OH)_3$) coprecipitation of iron(III), nickel(II), cadmium(II**),** copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions is presented prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. The analytical parameters including reagent amounts, sample volume, standing time etc. were optimised for quantitative recoveries for analytes. The influences of the matrix ions were also examined. The detection limits for Fe(III), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cu(II) were found as 0.50 µg/L, 1.41 µg/L, 1.60 µg/L, 0.10 µg/L, 0.50 µg/L, 0.51 µg/L respectively. The presented procedure was applied to some natural samples.

Keywords: Thulium(III) hydroxide, coprecipitation, separation, preconcentration, flame atomic absorption spectroscopy

İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay Sayfası…….....i
TEŞEKKÜR……..ii
ÖZET……iii
ABSTRACT…….iv
İÇİNDEKİLER……..v
TABLOLAR LİSTESİ……vii
ŞEKİLLER LİSTESİ……..viii
1. BÖLÜM
GİRİŞ
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı…….1
2. BÖLÜM
ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ
2.1. Eser Elementlerin Önemi……4
2.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi……5
2.3. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği…….6
2.4. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar……...7
2.5. Zenginleştirme Metotları……8
2.5.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu……...9
2.5.2. Elektrokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri……10
2.5.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu……...11
2.5.4. Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme……..11
2.5.5. Sorpsiyon Yöntemiyle Zenginleştirme……12
2.5.6. Uçurma Yöntemiyle Zenginleştirme14
3. BÖLÜM
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ
3.1. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri…….……18
3.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları…….…..21
4. BÖLÜM
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ
4.1. Absorpsiyon İlkeleri…….28
4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı……...29

4.2.1. Işık Kaynakları…….....30
4.2.2. Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırıcılar……...31
4.2.3. Monokromatörler……...32
4.2.4. Dedektörler……32
4.2.5. Girişimler……...33
4.2.5.1. Fiziksel Girişimler ……33
4.2.5.2. Spektral Girişimler ……33
4.2.5.3. İyonlaşma Girişimleri ……...33
4.2.5.4. Kimyasal Girişimler…… 34
4.2.5.5. Zemin Girişimi…….. 34
4.2.6. AAS'nin Performansı İle İlgili Terimler……..36
4.2.7. Alevli AAS'nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması……37
5. BÖLÜM
DENEYSEL KISIM
5.1. Kullanılan Aletler…….……38
5.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler…….……39
5.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi…….…….40
5.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu…….……41
5.4.1. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi…….……..42
5.4.2. Tulyum (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi……42
5.4.3. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi……..43
5.4.4. Santrifüj Hızının Etkisi……..44
5.4.5. Santrifüjleme Süresinin Etkisi……...44
5.4.6. Örnek Hacminin Etkisi……..45
5.4.7. Matriks İyonlarının Etkisi……..46
5.4.8. Gözlenebilme Sınırı……...47
5.4.9. İçme Suyu Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması……..47
5.4.10. Katı Örneklerden Analitlerin Geri Kazanılması……..48
5.4.11. Standart Referans Madde Analizi……50
5.4.12. Bazı Gıda ve Toprak Örneklerinde Analit Derişimleri……...50
6. BÖLÜM
SONUÇLAR……52
KAYNAKLAR……56

ÖZGEÇMİŞ…….……62

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. İnorganik toplayıcı çökelekler……....18
Tablo 3.2. Organik toplayıcı çökelekler……..19
Tablo 4.1. AAS'de yaygın kullanılan alevler ve karakteristikleri……...32
Tablo 5.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler……...39
Tablo 5.2. Analitlerin geri kazanma veriminin çökelek oluşum süresi ile değişimi…...44
Tablo 5.3. Santrifüj hızının geri kazanma üzerine etkisi……..…44
Tablo 5.4. Geri kazanma verimlerinin santrifüj süresi ile değişimi……45
Tablo 5.5. Analitlerin geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi……..46
Tablo 5.6. Gözlenebilme sınırı değerleri…….47
Tablo 5.7. İçme uyundan analitlerin geri kazanma değerleri……..48
Tablo 5.8. Naneden analitlerin geri kazanma değerleri……..49
Tablo 5.9. Standart referans madde analizleri…….……50
Tablo 5.10. Bazı örneklerde eser metal içerikleri……51

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Metallerin çöktürülmesinde kullanılan birlikte çöktürme tekniği……...17
Şekil 4.1. Oyuk katot lambası……..30
Şekil 4.2. Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar……..31
Şekil 4.3. AAS'de görülen zemin girişimleri……..34
Şekil 4.4. Sürekli ışın kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi……35
Şekil 5.1. Süzme düzeneği……...41
Şekil 5.2. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi……...42
Şekil 5.3. Analit iyonlarının geri kazanma verimine Tm^{3+} miktarının etkisi……..43
Şekil 5.4. Analitlerin geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisi……..45

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

µg/g ya da µg/L düzeyindeki element derişimi eser element olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır.Bulundukları ortamda çok küçük derişimde oldukları için ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak eser elementler analiz edilirler. Tayin öncesi, analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Eser elementlerin bulundukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matriks, birçok bileşenden oluşabilir. Ortam, eser tayinine etki etmiyor ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Eser ağır metal analizlerinde daha iyi netice almak ve karşılaşılabilecek problemleri çözmek için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri” denir. Eser elementlerin önderiştirilmesi amacıyla özütleme, elektrolitik deriştirme, iyon değiştirme, uçurma, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında yer alan birlikte çöktürme, sulu çözeltiden eser metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir metottur.

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Birlikte çöktürme ile eser elementlerin kantitatif olarak ayrılmasında taşıyıcılar kullanılır. Taşıyıcı, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar örnek çözeltisine ilave edilmelidir. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olması gerekir.

Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir [1]. Eser analiz yöntemlerinde, aletten alete, elementten elemente, değişen birçok problem vardır. Tayin öncesi, analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Ortam veya matriks; metaller, bileşikler, su veya sulu çözeltiler, biyolojik (boya, kan, serum) veya organik materyaller olabilir. Ortam tayin için uygun olsa dahi, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğu kadar örneğin kimyasal ve fiziksel özelliklerine uygun hazırlanmalıdır [1].

Eser elementlerin tayini yaygın olarak atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ile yapılmaktadır. Bu alette, eser element tayini için matriks önemli problem oluşturur. Bu problemin çözümü için, analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirme amacıyla zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektro analitik yöntemler, iyon değiştirme yöntemleri kullanılmaktadır [5-7]. Eser elementleri uygun ortam içine almak ayırma işlemi, elementin ayrılması sırasında deriştirme işlemi de birlikte gerçekleştiriliyorsa zenginleştirme adını alır. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında yer alan birlikte çöktürme, sulu çözeltiden eser metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir metottur. Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsoplanmaları sağlanır [1-9].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin kantitatif olarak ayrılmasında, kolektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Taşıyıcı, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar örnek çözeltisine ilave edilmelidir. Eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir.

Bu tez çalışmasında, birlikte çöktürme yöntemi çalışılmıştır. Bu çalışma, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Co(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) metal iyonlarının tulyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmeleri ile ilgilidir. Bu çalışmada metal iyonlarının toplayıcı çökelek olan tulyum (III) hidroksit çökeleği üzerinde biriktirilmeleri incelenmiştir. Daha sonra analit iyonları, çökeleğin selüloz nitrat membran filtreden süzülerek nitrik asitte çözülmesi ile geri kazanılmıştır. Son çözeltide bulunan Co(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) metal iyonlarının tayinleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin uygulanması, gerçek örnek olarak çeşme suyuna ve bazı gıda örneklerine gerçekleştirilmiştir.

2. BÖLÜM

ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1. Eser Elementlerin Önemi

Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır. Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine, ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyona bağlı etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [3].

Hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini daha da artırmaktadır. Canlılar için hayati öneme sahip bir element, çevre kirliliğinin artması sonucu vücuda biraz yüksek dozda alınması durumunda canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde toksik etki yapabilmektedir. Buna karşılık bazı elementler, canlının sağlıklı bir şekilde yaşamını sürdürebilmesi için gereklidir ve yaşamsal öneme sahip bu eser elementlerin canlı tarafından alınması gerekir. Eser elementlerin yetersiz miktarda alımları çeşitli hastalıklara sebep olurken bazı metallerin aşırı şekilde alınması ise, canlılara zararlı etki gösterebilir. Örneğin; civa, kurşun, arsenik gibi elementlerin çok düşük miktarları bile toksik etki gösterir. Bazı elementlerin ise, canlı organizmaların fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmeleri için son derece önemlidir.

Örneğin demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, krom yaşamsal öneme sahip ve vücutta belli düzeylerde bulunması gereken temel elementlerdendir.

2.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, 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. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [1-5].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya major 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 yönteme 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 [5]. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser

element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır:

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,

2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,

3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,

4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması.

2.3. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser metal iyonlarının bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir [1-3]. Genel olarak eser metal çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro-mikro ayırma).

2. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro- Makro ayırma).

3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Özellikle ikinci uygulama eser analizinde sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur:

Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin

duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır. Seçimlilik artar.

2.4. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi düşünülebilir. Ancak pratikte aşağıda açıklanan bir takım sınırlamalar vardır [2-5].

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe, değişik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100’den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştırıcının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde

10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kontaminasyon riskini artırır.

Tekniğin Basitliği ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

2.5. Zenginleştirme Metotları

Zenginleştirme, bir ortamda bulunan eser elementin ortamda bulunan diğer matriks bileşenlerinden ayırarak daha küçük hacime alınması işlemidir. Böylece başlangıçta cihazların tayin sınırları altında konsantrasyona sahip olan eser elementler cihazın tayin sınırlarına çekilir. Ayrıca ortamda bulunan tayini engelleyecek diğer matriks etkiler uzaklaştırılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde geri kazanım terimi kullanılır. Geri kazanım; eser elementin ilk bulunduğu ortamdan ayrılmasının bir ölçüsü olup, ikinci ortama çekilen konsantrasyonunun ilk konsantrasyonuna oranı olarak ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$R = \frac{q_C}{q_S}$$

Bu eşitlikte q_c eser elementin ikinci ortamdaki miktarı, q_s ise numunedeki miktarıdır.

Yüzde geri kazanım ise;

$$\%R = \frac{q_C}{q_S} \times 100$$

eşitliği ile gösterilir.

Zenginleştirme, ya matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır.Bir numunede bulunan eser elementler yerine ortamdaki matriks uzaklaştırılıyor ve eser element sulu fazda kalıyor ise buna matriks ayırması denir. Bir tayinde matriks

ayırmasının mı yoksa eser element ayırmasının mı seçileceği numunenin yapısına ve seçilen zenginleştirme metoduna bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa bu durumda matriks ortamdan uzaklaştırılır. Eğer matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa bu durumda eser elementler zenginleştirilir[10].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında en çok kullanılan yöntemler arasında çözücü ekstraksiyonu ve çeşitli katı materyallerde sorpsiyon söylenebilir. Bunların yanı sıra birlikte çöktürme, flotasyon, buharlaştırma, membran ayırması, elektrokimyasal yöntemlerle zenginleştirmede kullanılan metotlardır.

2.5.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Çözücü (sıvı-sıvı) ekstraksiyonu, çözeltide bulunan bileşiklerden birinin, suya göre daha kolay çözündüğü ve suyla karışmayan bir çözücü yardımıyla çözeltiden çekilmesine dayanan bir metottur. Bir bileşiğin sulu çözeltisinden su ile karışmayan bir çözücü yardımıyla çekilmesi, ayırma hunisinde çözücü ile bir çözeltinin çalkalanmasıyla yapılır. Bir reaktifin yardımıyla meydana gelen bileşik, sulu çözeltisinden organik çözücüye geçer. Böylece miktarı tayin edilmek istenen iyon, tayini bozacak diğer iyonlardan ayrılır ve derişik hale getirilir.

Bu teknik seçici şelatlaştırıcıların gelişmesinden dolayı son yıllarda daha yararlı olmaya başlamıştır. Ekstraksiyonda; şelatlaştırıcı ligandın uygun seçimiyle eser elementler yüksek verimlilikle elde edilebilir. Analitik uygulamada çözücü ekstraksiyonunun hizmet ettiği üç amaç vardır; birincisi eser elementlerin zenginleştirilmesi, ikincisi matriks etkilerin bertaraf edilmesi, üçüncüsü ise kimyasal ürünlerin ayrılmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu genellikle vakit alan, emek isteyen, güçlükle ilerleyen ve sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi ekstraksiyon parametrelerinin kontrolünü gerektiren bir metottur [11]. Bundan dolayı, sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif olarak son zamanlarda katı- sıvı ekstraksiyonu önerilmektedir.

2.5.2. Elektrokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Elektrokimyasal önderiştirme; elektrodun üzerinde veya içinde analitin birikmesini ihtiva eder. Birikme işlemi önderiştirme adımını oluşturur. Çünkü bu, seyreltik bir çözelti ortamında mevcut olan türleri elektrotta çok küçük bir hacime toplar. Birikme zamanının uzaması, daha büyük önderiştirmeye ve böylece daha düşük tayin sınırlarına imkan sağlarken, daha uzun analiz zamanı bu avantajı ortadan kaldırır[14].

Analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelektrot üzerinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür veya sıyrılır. Anodik sıyırma metotlarında, mikroelektrot biriktirme basamağında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. Katodik sıyırma metodunda, mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirme işlemine uğrar; yani mikroelektrot yüzeyindeki analit konsantrasyonu ana çözeltideki konsantrasyonundan çok daha büyüktür.

Normal olarak, elektrobiriktirme basamağında analitin yalnızca ufak bir kesri elektrot yüzeyine birikir. Bu yüzden kantitatif sonuçlar elektrot potansiyelinin kontrol edilmesinin yanı sıra, elektrot boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır.

Sıyırma metotlarındaki mikroelektrotlar civa, altın, gümüş, platin ve çeşitli formlardaki karbon gibi değişik maddelerden yapılır.En popüler elektrot asılı civa damla elektrodudur. Sıyırma tekniğinin birçok farklı şekli geliştirilmiştir. Örneğin çok sayıda katyon, bir platin katot üzerinde elektrobiriktirme ile tayin edilmektedir. Daha sonra biriken miktarı uzaklaştırmak için gerekli elektrik miktarı kulometrik olarak ölçülür. Bu metot da, eser element analizleri için oldukça kullanışlıdır [15].

2.5.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir.

Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmadan sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyona kritik miseller konsantrasyonu (CMC) denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri maksimuma ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonuna yaklaştıkça da en düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklık arttıkça kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa 'Kritik Miseller Sıcaklığı' (CMT) adı verilir. Kristal katı faz, monomer faz ve misel fazının denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise 'Kraft Noktası' denir.

Yüzey aktif kökenli bileşiklerden miseller ve vesiküller analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller, çok seyreltik çözeltilerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerinin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler birleşip "misel" adı verilen kolloidal yapıları oluştururlar. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip amfifilik moleküllerdir. Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmı, üst kısımlar hidrofilik kısmıdır [16-17].

2.5.4. Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme

Flotasyon, sulu çözeltide bulunan iyonların gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkarılması işlemidir. Bu yöntem genellikle maden minerallerinin deriştirilmesinde sanyide kullanılmaktadır.

Ortak flotasyon özellikleri olan ve birbirine benzer minerallerin aynı zamanda flote olarak bir arada konsantre halinde toplanmasına "kollektif flotasyon", benzer flotasyon

özellikleri olan minerallerin birbirinden ayrılması için yapılan flotasyona ise “selektif flotasyon” denir.

Flotasyon yönteminde $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile 1-nitroso- 2 naftol, ditizon, 2- merkaptobenzotiyanol, tiyoanilid gibi organik çöktürücülerin yanında dodesilamin, sodyum dodesil sülfonat gibi yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürmede gaz kabarcıklarının yükselerek çıkmasının yardımıyla çökelti çözelti yüzeyinde, ana çözeltiden birkaç dakikada ayrılır.Flotasyon ile kolloidal çökeltilerin ayrılmasındaki güçlüklerde elimine edilir.

Flotasyon yöntemine, yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, çözeltinin pH sı, iyonik şiddet, gaz kabarcığının büyüklüğü, etanolün varlığı, gaz akış hızı ve sıcaklık gibi faktörler etki etmektedir [14].

2.5.5. Sorpsiyon Yöntemiyle Zenginleştirme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden birisi sorpsiyon yöntemidir. Sorpsiyon, genelde katı madde veya sıvı adsorbentlerde, gaz bileşimlerinde bulunan ya da çözünen maddenin adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyonunu (kemisorpsiyon) ve kapiler konsantrasyonunu (kapiler yoğunlaşması) kapsar [14].

Asorpsiyon, maddenin katı ya da sıvı yüzeyde tutulması olayıdır. Absorpsiyon, gazların, buharların ya da çözünmüş maddelerin katı ya da sıvı faz içinde tutunmalarıdır. Kemisorpsiyon, maddelerin katı veya sıvı sorbentlerde kimyasal bileşik oluşturarak tutunmalarıdır. Kapiler yoğunlaşma, madde buharlarının katı tutucu gözenekleri (kapiler boşluklar) içinde sıvı faza dönüşmesidir.

Çoğunlukla bahsedilen tutunma tiplerinin birkaçı aynı anda gerçekleşir. Normalde birbirinden bağımsız gerçekleşmesi pek mümkün değildir.

Bu yöntemin basit, hızlı ve büyük zenginleştirme katsayısına sahip olması gibi üstünlükleri vardır. Sorpsiyon yönteminin zenginleştirmede kantitatif olarak

değerlendirilmesinde dağılma katsayısı kullanılır. Belli miktardaki sorbent ile konsantrasyonu bilinen çözelti karıştırıldığında çözeltideki çözünmüş maddenin bir kısmı sorbent tarafından tutulur, bir kısmı da çözeltide kalır. Sorbent tarafından tutulan madde miktarının, çözeltide kalan madde miktarına oranı dağılma katsayısı olarak bilinir. Bir sorbentin zenginleştirilme amacıyla kullanılabilmesi için dağılma katsayısının yeterince büyük olması gerekir.

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde van der Walls kuvvetleri etkindir ve katının tüm yüzeyinde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorbanın yüzeyine kovalent kuvvetlerle tutunur ve belli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiği için yavaştır. İyonik adsorpsiyon ise, yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu oluşur.

Sorpsiyon yöntemiyle zenginleştirme üç yolla yapılmaktadır. Bunlar; batch, filtrasyon ve kolon yöntemleridir. Batch yönteminde belirli miktardaki sorbent, belirli hacim ve konsantrasyondaki çözelti ile belirli süre karıştırılır.Sorbent çözeltiden süzülerek veya dekantasyon ile ayrılır. Adsorplanan madde yine aynı yolla daha küçük hacme uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Batch yönteminde maddenin sorpsiyonuna, çözelti ortamının pH sı ve sorbent ile temas süresi etki eder. Filtrasyon yönteminde ince tabaka haline getirilmiş sorbentten veya sorbent ile kaplanmış süzgeç kağıdından çözelti geçirilir. Sonra tutulan madde uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Kolon yönteminde ise, belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir ve çözelti bu kolondan geçirilir. Tutulan madde uygun bir çözelti ile elue edilir. Kolon yönteminde maddenin sorpsiyonuna çözeltinin pH sı, akış hızı, elüsyonuna ise çözeltinin türü ve hacmi etki eder [10].

Sorpsiyon yönteminde; aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, gözenekli organik polimerler (stiren divinil benzen kopolimerler, poliüretan köpükler, poli

(klorotrifloroetilen) reçineler), kompleks oluşturan sorbentler (şelatlaştırıcı reçineler) ile selüloz ve kitin gibi doğal polimerler sorbent olarak kullanılır.

2.5.6. Uçurma Yöntemiyle Zenginleştirme

Yöntem kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygundur. Ancak inorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Bu zenginleştirme yönteminde matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS (Atomik Floresans Spektroskopisi)'de kullanılan Hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), dc 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[14].

3. BÖLÜM

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ

Birlikte çöktürme yöntemi zenginleştirmede kullanılan bir diğer yöntemdir. Birlikte çöktürme, normal olarak çözünür bileşiklerin bir çökelekle birlikte çöktürülmesidir. Dört çeşit birlikte çökme olayı vardır. Bunlar; yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklemedir[1-4].

Bir sulu çözeltide 1 mg/l'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme teknikleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementlerin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [1-4].

Çöktürme ile zenginleştirme yöntemi ya matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi şeklinde uygulanabilir. Matriksin çöktürülmesinde, fazla reaktif tüketilmesi ve eser elementlerin çökeltinin üzerinde toplanmasıyla da eser elementlerin miktarında kayıplar olması gibi dezavantajları vardır [10]. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin çöktürülmesinde kullanılan bileşiklere kolektör (toplayıcı) denir. Toplayıcıların sahip olması gereken en önemli özellik matriks elementlerini çöktürmemesidir. Ayrıca toplayıcıların matriks çözeltisinden kolayca ayrılması istenir. Toplayıcıların çözeltilerden ayrılması işlemi süzme, nadiren de santrifüj ile yapılmaktadır [10-14]. Çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltideki 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.

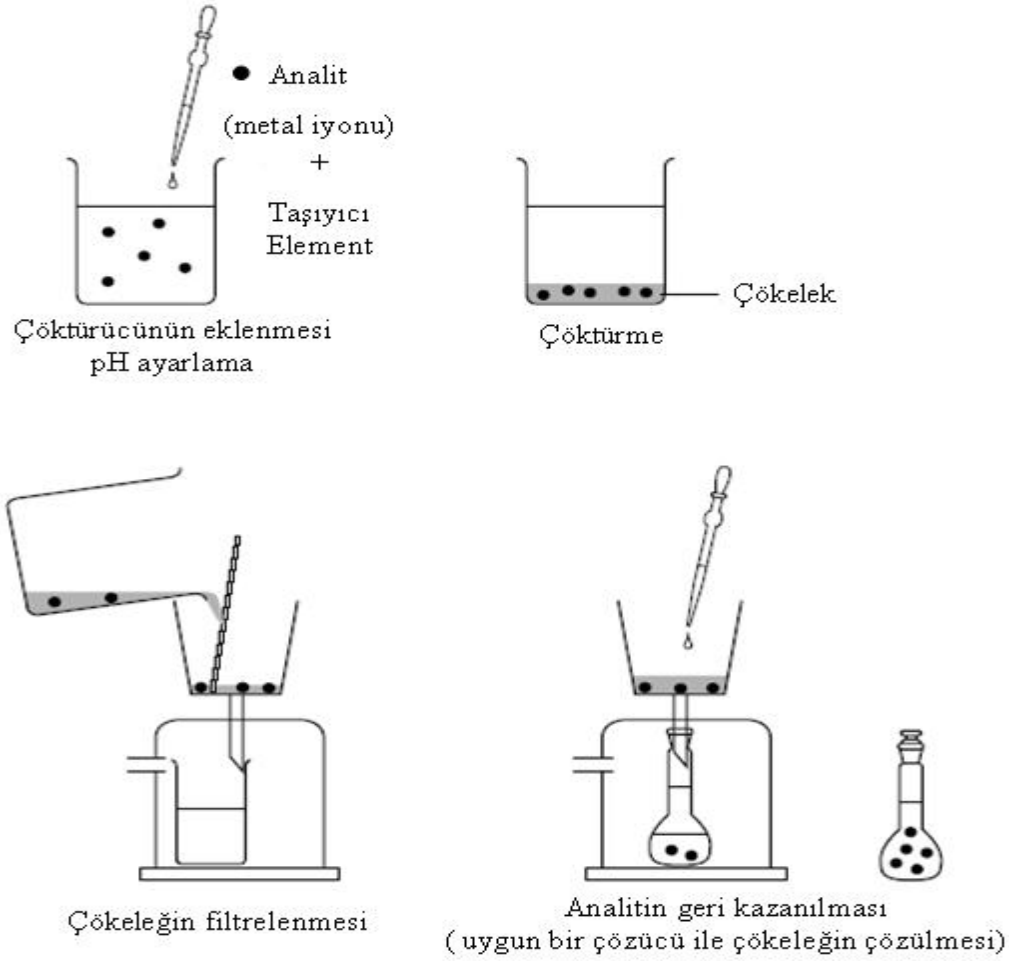
Birlikte çöktürme işlemi için organik ve inorganik çöktürücüler kullanılmaktadır. İnorganik çöktürücüler çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfat bileşikleridir. Organik çöktürücü olarak daha çok şelat oluşturan bileşikler kullanılır. Organik çöktürücülere ditiyokarbomat ve türevleri, 8- hidroksikinolin, dimetilglioksim, ditizon örnek verilebilir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu (Inclusion), toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonların, birlikte çöken iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler "izomorf karışık kristaller", ikinci türdekiler ise, "anormal karışık kristaller" olarak adlandırılırlar. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek $BaSO_4$ toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme (Occulusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok

kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötraliteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar. Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen birlikte çöktürme olayı gerçekte daha karmaşıktır. Bu mekanizmaların birlikte çöktürmedeki payları eser elementlerin derişim düzeyleri kadar çöktürme şartlarıyla da büyük ölçüde değişir.



Şekil 3.1. Metallerin çöktürülmesinde kullanılan birlikte çöktürme tekniği [18].

3.1. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Birlikte çöktürmeyle oluşturulan büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, inorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağı aynı anda çok elementi tayin etmeye müsait ise, grup biriktirmesi tercih edilebilir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^-, CI^-, Br^- gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir. İnorganik ve organik toplayıcı çökelekler ile ilgili örnekler Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir [1].

Tablo 3.1 İnorganik toplayıcı çökelekler [9].

Toplayıcı	**Çöktürücü**	**Birlikte Çöktürülen Elementler**	**Örnek**
Cu	H_2S	Pb, Sb, Ru (IV)	Silikatlar, toprak
Pb	H_2S	Cu, Au, Pb, Pt, Tl	Doğal sular
Tl	H_2S	Çeşitli metaller	Metalik Al
Mo	H_2S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sb, Sn, Tl	Metaller
Al	NH_3	Nadir toprak metalleri	Kayaçlar
Cu	8- hidroksikinolin	Al, Fe, Mg, Mn	Tungsten
La	NH_3	Çeşitli metaller	Süt, Gümüş, Bakır
As	H_3PO_2 (As ind.)	Te, Se	Metalik Kurşun
Al	PO_4^{3-}	Cr, Fe, Mn, Ru, Zn	Doğal sular
Fe, Mg	OH^-, PO_4^{3-}	Çeşitli metaller	Doğal sular

Tablo 3.2. Organik toplayıcı çökelekler [9].

Toplayıcı Reaktifler	**Birlikte Çöken Eser Elementler**
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi
Difenil guanidin iyodür	Tl(III)
Metilen Mavisi İyodür	In
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs
Amonyum tetra fenil borat	K
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri
Stilbazo	W, Pu
Eriokrom siyahı T	Cr
1-Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu
Kupferon	Ti, V, Zr

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmeli ve yıkanabilmelidir.

2. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

3. Özelikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.

4. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

Bu sayılan özelliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden birisi ile oluşturulur:

1. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
2. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,
3. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,
4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp, sulu ortama ilavesiyle

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olan birisi ile oluşturulup, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-Işını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır.

Organik toplayıcılar kullanılarak birkaç çöktürme mekanizması mümkündür. Bunlardan birisi, yardımcı reaktif, çözeltide oluşan anyonik kompleks ile iyon çifti oluşturan organik katyon olabilir. İyon çifti, suda çözünmeyen reaktifin aşırısıyla birlikte çöker.

Diğer bir mekanizma da, anyonik reaktif, asidik çözeltide reaktifin aşırısıyla beraber çökerek, çözünmeyen tuza dönüşerek ayrılan iyon olarak davranır. Birlikte çöktürmenin diğer bir tipi, organik reaktif ilavesiyle, ayrılacak iyon ile iç kompleks bileşiğinin oluşumunu içerir. Bu iç kompleks, aynı reaktifin aşırısının ilavesiyle birlikte çöker. Organik toplayıcılar ile gerçekleştirilen birlikte çöktürmenin bir diğeri, çözeltiye ilave edilen organik reaktif ile şelat oluşumu ve sonra da suda çözünmeyen organik reaktif ile birlikte çökmedir. Bu tür reaktiflerle yapılan birlikte çöktürmenin en son şekli, karışık organik ligandlarla metal iyonlarının çöktürülmesidir.

3.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Birlikte çöktürme yöntemi sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır.

Doğal sulardaki eser molibdenin kobalt-ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden sonra mikro örnekleme tekniğini kullanarak ICP-AES ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, bozucu etki yapan çeşitli tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir[19].

Lan ve arkadaşları, iki basamaklı bir birlikte çöktürme yöntemi uygulayarak krom türlemesi üzerinde çalışmışlardır [20]. Frigge ve Jackwerth eser düzeydeki birçok metal iyonunu bakır (I) tiyosiyanat üzerinde birlikte çöktürmüşlerdir [21].

Fang ve Dong, kan örneklerindeki nikel ve kadmiyumu, demir hekzametilenditiyokarbamat kompleksi ile kapalı bir reaktörde süzme işleminden geçirmeden birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirmişler ve tayinde de elektrotermal AAS kullanmışlardır [22]. Matsuta ve Nagai, kurşundioksit ile birlikte çöktürme yöntemini kullanarak saf gümüşteki eser bizmutu, matriksten ayırarak zenginleştirmişlerdir [23].

Yüksek saflıktaki metalik nikel ve nikel oksitte bulunan yedi eser elementi (AI, As, Cr, Fe, Ti, V ve Zr) pH = 10.0'da $La(OH)_3$ ile birlikte çöktürmüş ve tayinlerini ICP-AES'de gerçekleştirmişlerdir [24]. Akagi ve Horaguchi, deniz suyundaki eser elementleri (Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Pb) galyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle mikro örnekleme tekniği kullanarak ICP-AES'de tayin etmişlerdir [25].

Hiraide ve arkadaşları, su örneğindeki nanogram seviyesindeki Cu, Cr ve Mn'ı pH - 9.5'de indiyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle doğrudan grafit fırınlı AAS'de tayin etmişlerdir. Daha sonra bu çalışmanın bir benzeri Hiraide ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan amaç suda bulunan nanogram seviyesindeki kadmiyumun indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesinde kullanılan indiyumun zemin absorpsiyonu yapması nedeniyle miktarının azaltılmasıdır. Çalışmada ölçümler grafit fırınlı AAS'de yapılmıştır [26].

Elçi ve Saraçoğlu [27], diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd, Co, Cu, Mn, Ni iyonlarını magnezyum hidroksitle birlikte çöktürmüş ve çökeleği nitrik asitte çözdükten sonra tayin basamağında atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır.

Atanassova ve arkadaşları, atık su ve nehir suyundaki Se, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd eser elementlerini sodyum dietil ditiyokarbamat ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir [28]. Vircavs ve arkadaşları, sulu çözeltide 5-bromo ve 2 metil tiyoqualin-8-tiol ile Cd(II), Cu(II) ve As(III) elementlerinin birlikte çöktürerek tayin etmişlerdir [29].

Elçi ve arkadaşları, taşıyıcı element olarak kobaltı, şelatlaştırıcı reaktif olarak sodyum dietil ditiyo karbamatı kullanarak, tuz içeriği yüksek olan örneklerde Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi ve Cr eser elementlerini birlikte çöktürdükten sonra alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin bağıl standart sapması % 3.5-6.9, analitler için gözlenebilme sınırı 4-64 μg/L aralığında bulunmuştur [30].

Ashino ve arkadaşları, yüksek saflıktaki demirde eser Se ve Te elementlerini askorbik asit ile indirgemeyle elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir. Se ve Te için gözlenebilme sınırları 0.01 μg/g bulunmuştur [31].

GFAAS ile atık suda Se(IV) ve Se(VI) türlemesini Kashiwaga ve arkadaşları gerçekleştirmişlerdir. Bu metotta, tellur toplayıcı element ile Se(IV) birlikte

çöktürülürken, Se(VI), hidrazinyum sülfat ile Se (IV)'e indirgendikten sonra tellur ile birlikte çöktürülmüştür. Su örneğinde selenyum için gözlenebilme sınırı 0.5 µg/L bulunmuştur [32].

Arpadjan ve arkadaşları, bakır matriksinde altın tayini yapmışlardır. Bunun için, iki ayırma metodu kullanılmıştır. Birinci metot, toplayıcı olarak bakır kullanılarak altını indirgeyip birlikte çöktürmesine dayanmaktadır. Diğer metotta ise, HCl/IBMK ekstraksiyon sistemini kullanarak altının ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Altın tayini, alevli AAS veya ICP-AES ile yapılmıştır. %3-12 bağıl standart sapma ile 0.1-50 µg/g derişim aralığında altın tayin edilmiştir [33].

Iwatsuki ve arkadaşları, birlikte çöktürme yöntemiyle deniz tuzunda çözünen ve çözünmeyen eser metalleri X- ışınları floresans metoduyla tayin etmişlerdir. Tuz örneği HNO_3'te çözülmüş, çözünmeyen kısım membran filtre üzerinde toplanmıştır. pH=7-8'e ayarlandıktan sonra, süzülmüş olan kısım kaynatılarak Al toplayıcı çökeleği, oksin ve tiyonalid çözeltileri eklenmiştir. Bu çökelekler, diğer bir membran filtre üzerinde toplanmış, çökelek ile yüklü iki filtredeki çökeleklerin X-ışınları floresans şiddetleri ölçülmüştür [34].

Kaya örneklerinde niobyum tayinini, Fe (III) quinolin-8-olat ile birlikte çöktürdükten sonra katı- faz spektrometrisi ile Nukatsuka ve arkadaşları gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde, niobyum(V), zephiramin varlığında, niobyum(V) sülfoklorofenol S kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde toplanarak doğrudan tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 5 ng olarak bulunmuştur [35].

Pei ve Fang, jeolojik örneklerdeki gümüş tayini için alevli AAS tekniğini kullanmışlardır. Analit, 1,10 fenantrolin varlığında Fe(II)-dietil ditiyokarbamat kompleksi ile birlikte çöktürülerek matriksten ayrılmıştır. Çökelek, izobütilmetil keton ile çözülmüştür [36].

Zucheng ve Schramel, tatlı su ve deniz suyundaki eser molibdenin kobaltditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden sonra mikro örnekleme tekniğini kullanarak ICP-AES ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, interferens etki yapan tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir [37].

Şahin ve arkadaşları [38], eser düzeydeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesi üzerinde çalışmışlardır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır. Kantitatif birlikte çöktürme için çeşitli analitik değişkenleri araştırmışlardır. Yöntemi çeşitli deniz suyu, atık su gibi doğal su örneklerindeki analit iyonlarının tayinine uygulamışladır.

Atsuya ve arkadaşları, su örneklerindeki kurşun ve selenyumun nikel pirolidinditiyokarbamat kompleksi ile birlikte çöktürülmesini incelemişler ve katı örnekleme tekniği ile iç standart metodunu kullanarak ölçümleri AAS'de gerçekleştirmişlerdir [39].

Atsumi ve arkadaşları [40], kaplıca sularında eser düzeyde bulunan kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir.

Deniz ve mineral su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır, kadmiyum ve kurşunun alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürüldükten sonra alevli AAS ile tayini için Döner ve Ege [41] bir yöntem geliştirmişlerdir.

Erbiyum hidroksit ile bazı metal iyonlarının birlikte çöktürülüp zenginleştirilmeleri için Soylak ve arkadaşları [42] bir yöntem geliştirmişlerdir. İdrar, toprak, sediment ve doğal su örneklerinde bakır, mangan, kobalt, krom, demir ve kurşun derişimleri geliştiren yöntem uygulanarak tayin edilmiştir.

On-line birlikte çöktürme yöntemiyle germanyum tayinini Jianbo ve arkadaşları yapmışlardır. Germanyum, $Ni(OH)_2$ ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0.11 μg/L bulunmuştur [43].

Elçi ve Özcan 2002 yılında yaptıkları yüksek lisans tez projesinde tekstil ürün ve atıklarında bazı eser elementlerin birlikte çöktürme ile deriştirilmelerini ve bu eser elementlerin çözeltideki miktarlarının analizini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada metal iyonlarıyla şelat oluşturmak üzere hekzametilen ditiyokarbamik asit - hekzametilen amonyum tuzu (HMA-HMDTC) çözeltisini kullanmışlardır. Ayrıca bu çalışmada örnekleri çözeltiden süzmek için sellüloz asetat membran filtre kullanmışlardır[44].

Elçi ile Divrikli ise 2002 yılında hazırladıkları doktora tez çalışmasında bu sefer farklı bir çöktürücü reaktif olan Seryum'u kullanarak eser elementlerin analizini gerçekleştirmişlerdir. Yine bu çalışmada da hazırlanan örnek modellerle deneylerin yapılacağı optimum şartlar belirlenmiş ve daha sonra bu şartlarda eser madde analizi yapılmıştır[45].

Umashankar ve arkadaşları su örneklerindeki eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirmesi için uyguladıkları yöntemde; mangan dioksit ile birlikte çöktürme işlemi uygulamak için D-glikoz ile $KMNO_4$'ü indirgemişlerdir. Su örneğinin 2 litresi alınıp pH ı 3,5–4,0 arasında ayarlanmış ve % 1 lik $KMNO_4$'ın 10ml'si ile ve %1 lik Dglukoz 'un 20 ml'si ile muamele edilmiştir. Örneğin sıcaklığı 75–80 ^{0}C ye getirilerek eser elementlerle birlikte çöken MnO_2 çökeleğini oluşturmuşlardır. Örneği AAS ve ICP-MS ile tayin etmişler ve % 95-% 105 arasında kantitatif değerler elde etmişlerdir [46].

Soylak ve Erdogan Pb, Fe, Cd, Au, Pd, Ni tayini için bakır(II) rübanik asit kompleksi ile birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi nehir suyu, toprak ve sediment örneklerine uygulamışlardır [47].

Indiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra diferansiyel puls polagrafisi (DPP) ile sularda kursun tayini Kagaya ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çeşitli doğal örneklerde indiyum ve kursunun derişimleri tayin edilmiştir[48].

Soylak ve Aydın, birlikte çöktürme yöntemi kullanarak tulyum (III) hidroksitle Cr(III) ve Cr (VI) nın türlemesini incelemiştir. pH 12 de Cr(III) iyonu kantitatif geri kazanılırken, Cr (VI) iyonu %10 geri kazanım elde edilmiştir. Bu çalışmamızda ise, Tulyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak Pb, Cu, Ni, Cd, Co ve Fe elementlerinin zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir [17,59].

Soylak ve ark. [55], Cu(II)-8-hidroksikinolin sistemini kullanarak, doğal sularda ve bazı gıda örneklerinde bulunan Co(II) ve Mn(II) metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Tayin basamağında FAAS kullanılmıştır. Tayin limiti Co(II) ve Mn(II) için sırasıyla 0.86 μg/L ve 0.98 μg/L olarak belirlenmiştir. Toprak ve çay standart referans maddelerine geliştirilen yöntemi uygulayarak, doğruluk çalışmaları yapmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi bazı doğal sulara ve gıda örneklerine uygulamışlardır.

Tüzen ve ark. [56], selenyum(IV) ve selenyum(VI)'nın magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve türlemesini esas alan yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli gıda (süt, bira, kırmızı şarap) ve doğal su (içme ve maden suyu) örneklerine uygulamış ve GFAAS kullanarak tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 25 olarak belirlenmiştir. Gıda örnekleri mikrodalga da çözünerek hazırlanmıştır. Yöntemin % BSS değeri 10'un altında bulunmuştur. Yöntem çeşitli standart referans maddelere uygulanarak, yöntemin doğruluğu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Soylak ve Önal [57], yuropiyum(III) hidroksit ile Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) metal iyonlarının birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Metal iyonlarının tayinlerini FAAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemi çeşitli standart referans

maddelere uygulayarak, doğruluk çalışmaları yapmışlardır. Yöntemi doğal sulara, toprak ve gübre (amonyum ve potasyum nitrat bazlı gübreler) örneklerine uygulamışlardır.

Peker ve ark. [58], Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarının disporsiyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişler ve bu yöntemi doğal sulara (mineral suyu) ve çeşitli sofra tuzlarına uygulamışlardır.

4. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir. İlk defa Wollaston (1802) ve Frounhofer (1814) güneş ışığının spektrumlarını incelerken çok sayıda siyah çizgi olduğunu gözlemişlerdir. Daha sonraları Kirschoff ve Bunsen (1860) bu çizgilerin güneş ışığının belli dalga boylarının absorplanmasından kaynaklandığını keşfetmişlerdir. Kirschoff çalışmalarının sonunda bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını ispatlamıştır [50].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeli üzerine kurulmuş bir metottur. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o element önce atomlaştırılmalıdır. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki alev içine püskürtülmesi (alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, FAAS) ile ya da elektrotermal (ETAAS) olarak gerçekleştirilir.

4.1. Absorpsiyon İlkeleri

Kuantum teorisine göre hυ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel enerji seviyesindeki elektronlar bir üst enerji seviyesine geçerler. Bu durumda atomlar uyarılmış olur. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Planck eşitliği ile verilir [51].

$E_i - E_0 = h\upsilon = hc/\lambda$

Bu eşitlikte; E_i ve E_0, sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi; h, plank sabiti; c, ışık hızı; υ, absorplanan ışının frekansı; λ, absorplanan ışının dalga boyudur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ölçümler, serbest atomlar tarafından soğurulan ışının ölçülmesi prensibine dayanır. Toplam absorpsiyon, mevcut olan toplam atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, temel ve uyarılmış tüm atomların sayısı Boltzman dağılım eşitliği ile verilir.

Ortama gelen ısıma siddeti, I_0, ortamdan çıkan ısıma siddeti, I ise Io/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) ilgilenilen elementin derisimiyle dogru orantılıdır. Absorbans, A= log Io/I = abc seklinde formüle edilir.

Absorpsiyon miktarı, belirli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. 3000 K´ den düşük sıcaklıklarda ve 500 nm ´ den daha düşük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel haldeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir [49].

4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı analitik açıdan ilk olarak 1955 yılında Avustralya ´ da çalışan Alan Walsh tarafından kullanılmıştır [50]. Yine aynı yıl Hollandalı bilim adamları Alkemade ve Milatz AAS ´nin analitik uygulamaları ile ilgili çalışmaları yapmıştır [52].

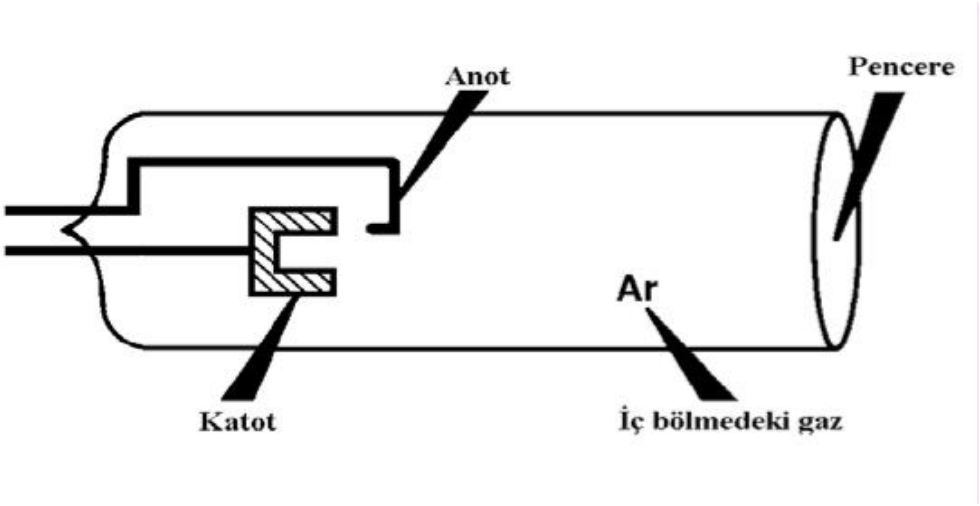
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde araştırılan analiz elementi üzerine, onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri, temelde aynı bileşenlere sahiptirler ve en önemli bileşenleri element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturulduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen

monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [51].

4.2.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve yüksek ışımalı lambalar halinde sıralanabilir.

Işık kaynağı olarak en yaygın kullanılan kaynak oyuk katot lambasıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon, neon gibi soygaz ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapak silindirik katot ile bir tungsten anottan ibarettir. Oyuk katot lambası şekilde gösterilmiştir. Katot, spektrumu istenen metalden ya da bu metal ile kaplanmış başka bir metalden yapılır. Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken 5-15 mA lik bir akım oluşur. Potansiyel fark yeterli ise, yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir ve bunların çoğu uyarılmış haldedir. Bunlar temel enerji düzeylerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine veya tüpün cam kenarına birikir. Oyuk katot lambasındaki inert gazın cinsi ve basıncı, katottaki elementin cinsi ve saflığı, uygulanan gerilim ve akım, lamba şiddeti ve en önemlisi tayin elementinin emisyon hattı genişliği tayin üzerinde önemli rol oynarlar.



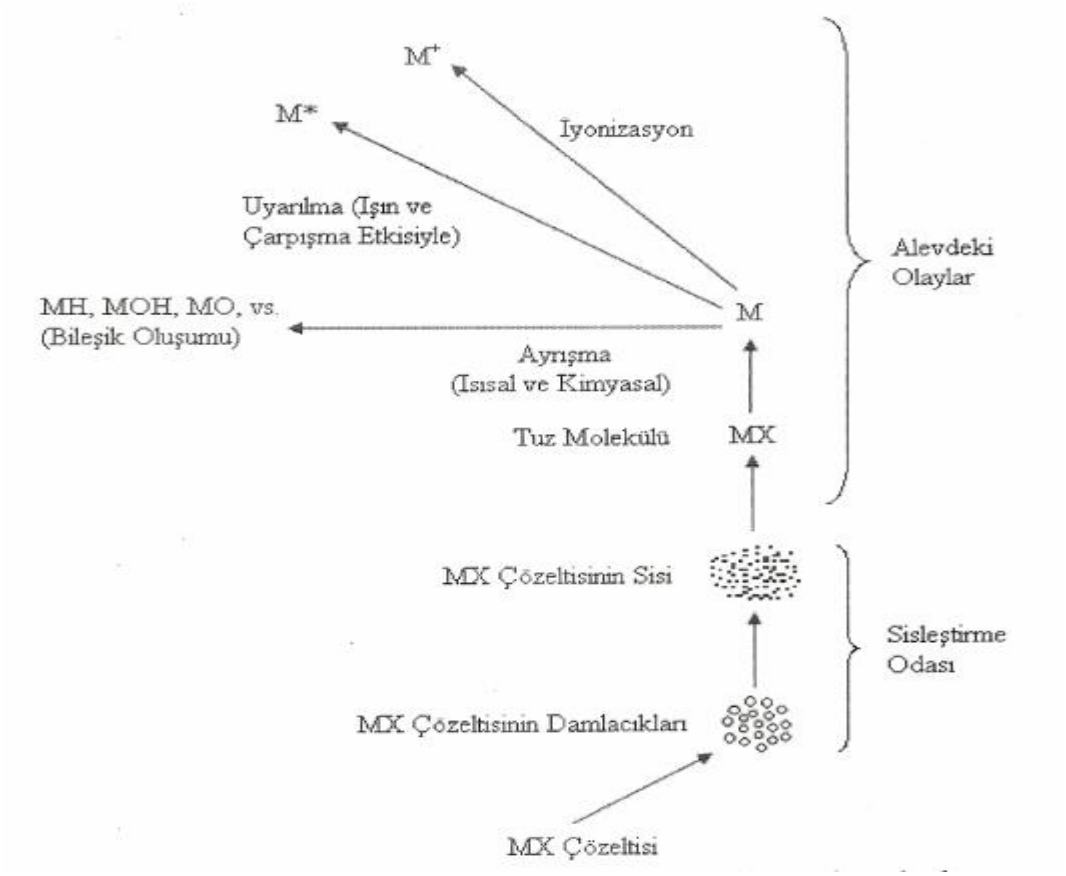
Şekil 4.1. Oyuk katot lambası [9].

Işık kaynağı olarak ayrıca elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır. Bu lambaların içinde inert gaz ve metal atomları ya da metal tozları bulunur. Bu lambalarda elektrot bulunmaz, atomlar şiddetli radyo frekans ya da mikrodalga ışınlar ile uyarılır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır ve bu iyonlaşmış atomlar spektrumu istenen atomlara çarpıp uyarırlar. Bu tip lambalar kolay buhar haline geçen metaller için kullanılır. Bu metaller civa ve alkali metallerdir.

4.2.2. Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırma

Alevli Atomlaştırıcılar

Çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapilerle yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte aleve püskürtülür. Damlacık halindeki örnek daha sonra sis haline gelir ve alevde çözücü buharlaşır. Çözücünün buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücünün cinsine bağlıdır. Tayin edilen elementin tuzu, moleküler gaz halinde iken, alevin daha sıcak bölgelerine ulaştığında atomlarına ayrışır. Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar [55].

Kesin sıcaklıklar yanıcı ve yükseltgen gazın oranına bağlıdır ve genellikle stokiyometrik oranlarda yüksektir [53]. Yüksek atomlaşma verimi için yanıcı ve yükseltgen gazın karışımı iyi seçilmeli, gaz karışımı atomlaşma verimini düşürecek reaksiyonlar vermemelidir. Alevde kalma süresi ve alevin yanma hızı da verimi etkileyen diğer faktörlerdir [54]. Tablo 4.1. de atomik absorpsiyon spektrometresinede kullanılan alevlerin sıcaklıkları ve karakteristikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1. AAS ‘de yaygın kullanılan alevler ve karakteristikleri [55].

Yanıcı Gaz	**Yükseltgen Gaz**	**Ortalama Sıcaklık (^{0}C)**	**Yanma Hızı (cm sn^{-1})**
Asetilen	Hava	2400	160-266
Asetilen	Nitröz Asit	2800	260
Asetilen	Oksijen	3140	800-2480
Hidrojen	Hava	2045	324-440
Hidrojen	Nitröz Asit	2690	390
Hidrojen	Oksijen	2660	900-3680
Propan	Hava	1925	43

Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar

Bu atomlaştırıcılar daha hassastır. Çünkü numunenin büyük bir kısmı çok kısa zamanda atom haline getirilir. Bunun sonucu hem optik yol üzerindeki atomların sayısı hem de optik yol üzerindeki kalma süreleri artırılır. Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune kullanılır [49]. Alevde sisleştirilmesi zor olan viskoz sıvılarla kolayca çalışılabilir, katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

4.2.3. Monokromatörler

Dedektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonanas hattı izole etmek için monokromatörler kullanılır. AAS‘de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır. Prizmalar kuvars malzemeden yapılmıştır. Aas de monokromatörün çok güçlü olması gerekmez. 0.2 nm yi ayırabilen monokromatörler yeterlidir.

4.2.4.Dedektörler

Monokromatörden gelen ışın, foton emisyonu yapan maddeyle kaplı olan kaba çarpar. Bu elektronların katottan kopup anoda doğru hareket etmesini sağlar. Fotoçoğaltıcılar foton emisyonu yapan katot, kopan elektronları toplayan anot ve bu ikisinin arasında dinod olarak adlandırılan foton emisyonu yapan tabakaları içerir. Her dinod katottan veya bir önceki dinottan gelen elektronları toplar. Katottan kopan elektronlar sırayla dinodlara çarpar ve daha fazla elektron koparark anoda ulaşır. Bu şekilde oldukça fazla elektron anoda göç eder. Bu işlemin verimliliği uygulanan voltaj ile kontrol edilir [50].

4.2.5. Girişimler

Girişim; tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyümesi ya da küçülmesi şeklinde olup elementin konsantrasyonunun fazla ya da az bulunmasına neden olur. Girişimler kaynaklarına göre, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak beş grup altında toplanabilir.

4.2.5.1. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler numune ile standart çözeltilerin akıcılık, sisleşme oranı ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Bu girişimleri gidermek için kullanılan yöntemler ise şöyle sıralanabilir: Standart eklemek, numune ile standardı benzetmek, tayini yapılacak elementle girişim yapan matriksin çözücü ekstraksiyonu ile ayrılmasıdır [55].

4.2.5.2. Spektral Girişimler

Spektral girişim; tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması veya bir başka bandın verdiği spektral bandın altında kalması halinde ortaya çıkar.

4.2.5.3. İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, tayini yapılacak elementin iyonlaşmasından kaynaklanır. Önemli ölçüde iyonlaşma olduğu zaman, ortamda elektronlar büyük bir konsantrasyona ulaşır. İyonlaşan ve nötral taneciğin spektrumları birbirinden tamamen farklıdır, böylece

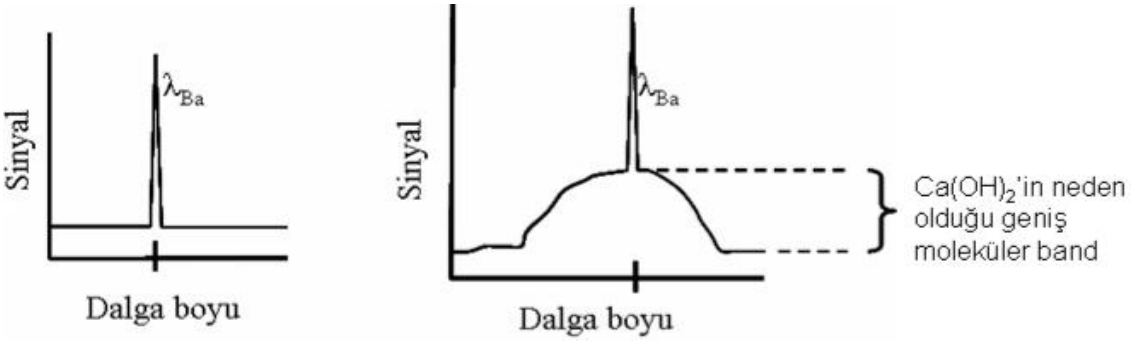
iyonlaşma düşük sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşmada serbest elektronlar bu olayın bir ürünü olduğu için ortamda kolay iyonlaşabilen türler analit iyonlarının iyonlaşmasını engeller.

4.2.5.4. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, uygun çalışma şartları seçilerek en aza indirilebilir. Bu girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Bu bazen yüksek sıcaklıklar kullanılarak veya ortama, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak katyonlar ilave edilerek azaltılabilir.

4.2.5.5. Zemin Girişimi

Zemin girişimi, yüksek oranda çözünmüş tuz içeren numunelerin aleve verilmesiyle bu tuz parçacıklarının ışığı absorplaması ya da saçmasıyla oluşur. Zemin girişimleri GFAAS'de daha fazladır. Bu nedenle GFAAS ile yapılan tayinlerde zemin düzeltme daha çok gereklidir. Bu girişimi önlemek için; dalga boyu seçimine ve gaz oranlarına dikkat edilmeli ayrıca zemin düzeltmesi yapılmalıdır.

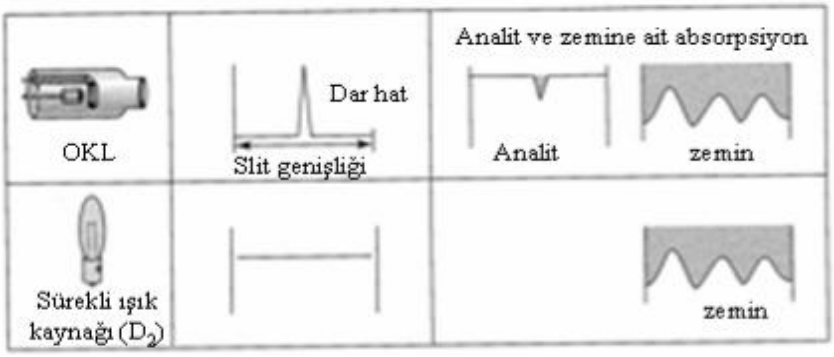


Şekil 4.3. AAS' de görülen zemin girişimleri [17].

Zemin Düzeltme Teknikleri

Sürekli Işın Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi : AAS'de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, OKL ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı yöntemdir.

Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum lambası (D2) kullanılır. D2 ve oyuk katot lambasından yayılan ışın bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ardı ardına ulaştırılır.
Oyuk katot lambasından yayılan ışık analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur (Şekil 4. 3.).



Şekil 4.4. Sürekli ışık kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi [17].

Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi : Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbans, bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbans, analit atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbans, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir.

Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi : Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbans ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbans ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbansları toplamı, sonra da sadece zemin absorbansı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansı verir.

Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi: Manyetik alan uygulandığında spektral hatlar üçe ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir. Manyetik alanın etkisiyle hatlar π, σ^+ ve σ^- bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılmada, merkez π bileşeni magnetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, magnetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırıcıdan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorbansların farkı ölçülerek analite ait absorbans değeri hesaplanır [56].

4.2.6. AAS'nin Performansı İle İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik yöntemlerde (alev emisyon, atomik absorbsiyon ve atomik floresans) kullanılan terimler aşağıda özetlenmiştir.

Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı %95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır ve atomik absorpsiyon spektrometresinde kör numunenin sinyaline oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilgilidir.

Doğruluk

Ölçülen sonuçlar doğal olarak "gerçek" kabul edilen değerlerle aynı olmalıdır. Ancak, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak her zaman mümkün değildir. Doğruluk; analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirtilir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik yöntemin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir.

Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır. Kesinlik aynı zamanda rasgele ve belirsiz hataların bir ölçüsüdür.

Duyarlılık

Standart çözeltiler için okunan absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonunda duyarlılık, özel olarak analiz elementinin net %1 lik absorpsiyonuna veya 0.0044 lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır.

4.2.7. Alevli AAS'nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması

Alevli AAS (FAAS) hızlı, çalışma şartları kolay ve maliyeti düşük analiz tekniklerinden biridir. Ancak tekniğin uygulamasında bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Örneğin analiz edilecek her element için farklı oyuk katot lambasının kullanılması en önemli dezavantajıdır. Ayrıca, FAAS'de metalin parçalanması ve atomlaştırılması için alev kullanıldığından dolayı tayin limiti yüksek ve hassasiyeti düşüktür. Organik çözücülerin kullanımı sınırlıdır. Çünkü organik çözücüler alevde ışık yayarak, incelenen spektral hattın maskelenmesine sebep olurlar. FAAS'de her bir elementin karakteristik dalgadoylarını içeren çoklu element lambalarına ihtiyaç duyulur. Ayrıca FAAS'nin tayin limiti ICP-OES ya da ICP-MS'e göre çok yüksek, dinamik aralığı ise çok düşüktür.

5. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan elementlerin (Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Cr(III)) tayini için birlikte çöktürme yöntemini esas alan bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için çöktürücü reaktif olarak tulyum hidroksit kullanıldı. Tulyum hidroksitin çözünürlük çarpımı $3.0x10^{-24}$ gibi oldukça küçük bir değer olduğundan birlikte çöktürme çalışmasında kullanımı hedeflendi. Çökelek oluşumundan sonra, oluşan çökelek üzerinde toplanan analitler, çözelti ortamından alındı. Çökelek derişik nitrik asit ile çözüldükten sonra çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

5.1. Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Tez çalışması süresince eser metal iyonlarının tayinleri Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi.Tayin edilen her bir elemente ait çalışma parametreleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

pH metre: Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için Sartorius PT-10 model pH metre kullanıldı.

Santrifüj: Çalışmalar boyunca ALC marka PK 120 model santrifüj cihazı deneylerde kullanılmıştır.

5.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenen her bir elementin analitik saflıktaki nitrat tuzlarından, derişimi 1000 µg/mL olacak şekilde ve % 1'lik HNO_3'de hazırlandı.Deneysel çalışmalarda, amaca göre bu stok çözeltilerden alınıp, seyreltmeyle istenilen derişime getirilerek kullanıldı.

Tablo 5.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler [8].

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Fe	248.3	0.2	30
Pb	283.3	0.7	15
Ni	232.0	0.2	30
Co	240.7	0.2	30
Cd	228.8	0.7	12
Cr	357.9	0.7	12

Tulyum (III) çözeltisi (% 0.1 w/v): 0.1 g Tm_2O_3 (Fluka) tartıldıktan sonra, 1 M HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde ısıtılarak çözüldü ve saf su ile 100 ml'ye tamamlandı.

1 M HNO_3 çözeltisi: 69,3 mL derişik HNO_3 (d = 1.40 g/mL, % 65' lik) alınarak su ile hacmi 1000 ml'ye tamamlandı.

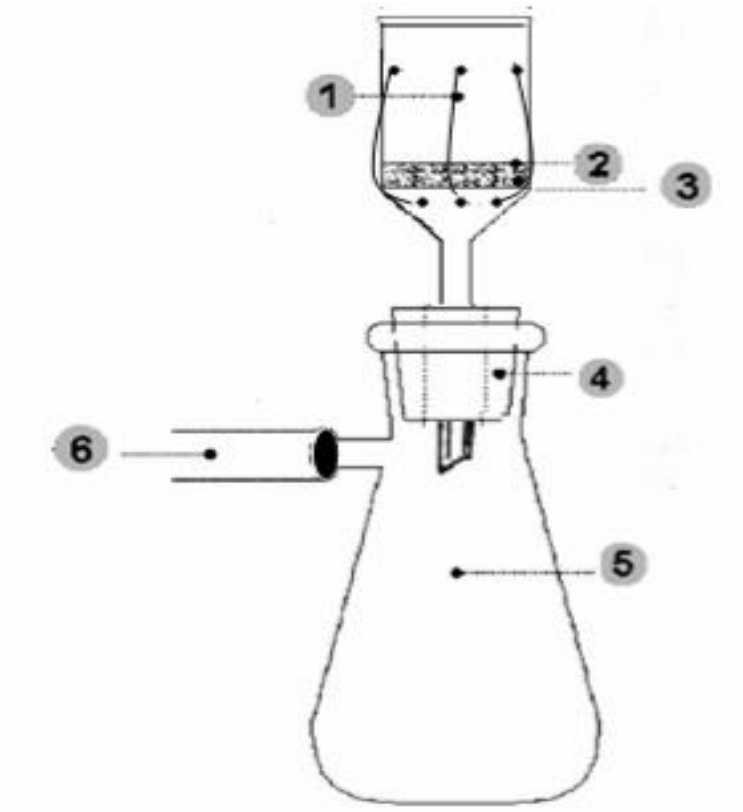
NaOH çözeltisi (1M): Analitik saflıktaki katı NaOH'ten 4 g. alınıp saf suda çözüldü ve 100 mL'ye seyreltildi. Bu çalışmada membran filtre olarak, çapı 50 mm, gözenek büyüklüğü 0.45 µm olan Sartorius marka selüloz nitrat membran filtre kullanıldı.

5.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Tulyum hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözeltiler hazırlandı. Bunun için yapılan ön denemelerle 20 ml hacimli bir santrifüj tüpü alındı. Tüp içerisine stok metal çözeltilerinden uygun miktarda mikro pipetle alınarak, 20 μg Ni(II), 20 μg Fe(III), 10 μg Cd(II), 40 μg Pb(II), 20 μg Co(II), 20 μg Cu(II) eklendi. Çözelti 7-8 ml'ye saf su seyreltildi, sonra model çözeltilere seyreltik NaOH eklenerek beher içerisindeki çözelti istenilen pH'ya ayarlandı. Çözeltiye, çöktürücü reaktif olan % 0.1'lik tulyum çözeltisinden eklendi. Tulyum hidroksit oluşumu sağlandı. 15 dakika bekletildikten sonra, çözelti santrifüjde 3500 rpm hızında 15 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon yapılarak üstteki berrak çözelti atıldı. Geri kalan çökeleğe 1000 μl derişik nitrik asit eklenerek çözüldü ve son çözelti hacmi saf su ile 5 ml'ye tamamlandı. Son çözeltide bulunan Fe(III), Pb(II), Co(III), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) alevli AAS ile gerçekleştirildi. 50 ml'den büyük hacimlerde çalışma yapılırken ise, santrifüj yerine membran filtre kullanıldı. Oluşan çökelek selüloz nitrat membran filtreden geçirildi. Çökelek ile yüklü membran filtre, küçük bir behere alındı. Daha sonra üzerine 1000 μl derişik HNO_3 eklendi ve çökelek ile yüklü membran filtre ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar ısıtıldı. Son çözelti hacmi 5 ml'ye tamamlandıktan sonra metallerin tayinleri yapıldı.

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme yönteminde, kullanılan süzme düzeneği Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Süzme hunisi iki parçadan oluşmaktadır. Süzme hunisinin alt kısmında bulunan gözenekli diskin üzerine, çapı 50 mm ve gözenek büyüklüğü 0.45 μm olan selüloz nitrat membran filtre yerleştirildi.

Huninin ikinci bölmesi de membran filtre üzerine yerleştirildi. Daha sonra eser element ile yüklü çökelek süzme hunisine aktarılarak, vakum altında örneğin membran filtre üzerinde tutunması sağlandı. Geliştirilen yöntemin optimum şartlarının belirlenmesi için pH, ligant miktarı, taşıyıcı element miktarı, çökelek oluşum süresi, örnek hacmi, yabancı iyonların, incelenen metal iyonlarının geri kazanımlarına etkileri incelendi.



Şekil 5.1. Süzme düzeneği: (1) Süzme hunisi, (2) 0.45 μm selüloz nitrat membran filtre, (3) Gözenekli disk, (4) Mantar tıpa, (5) Nuçe erleni (6) Vakum pompası [17].

5.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Bu bölümdeki çalışmalarda amaçlanan deriştirme yöntemiyle her bir elementin geri kazanma veriminin, ortamın pH'sı, kompleksleştirici veya çöktürücü reaktif miktarı, örnek hacmi gibi analitik değişkenlere bağlılıkları incelendi. Bu amaçla μg/l düzeyindeki eser elementleri içeren 20 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı.

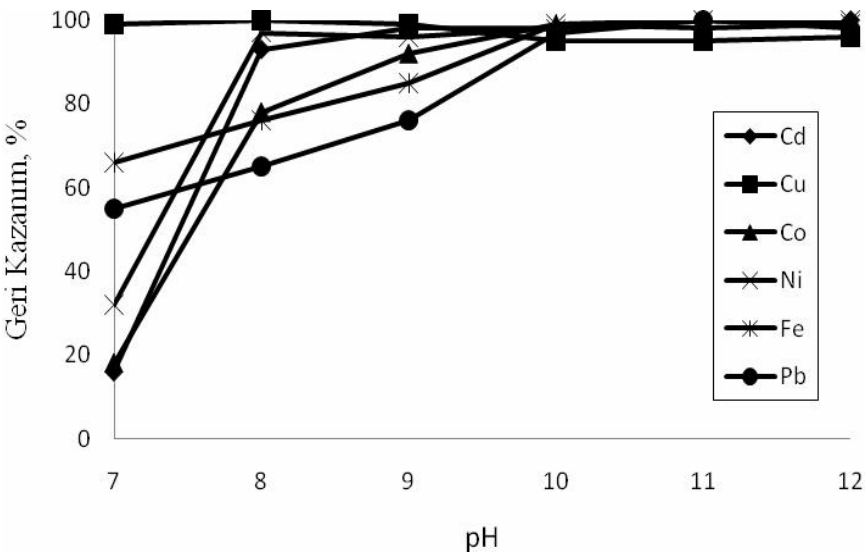
Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. % R olarak ifade edilen geri kazanma verimi;

% Geri Kazanma (R) = (Tayin ile bulunan derişim / Teorik olarak hesaplanan derişim)×100

olarak ifade edilir. Burada bulunan derişim; çökelek santrifüjlendikten sonra 20 ml'lik hacme alınan çözeltideki metal iyonunun AAS'de okunan derişimi, teorik olarak bulunması gereken derişim ise ; %100 olarak birlikte çöktürme gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir.

5.4.1. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi

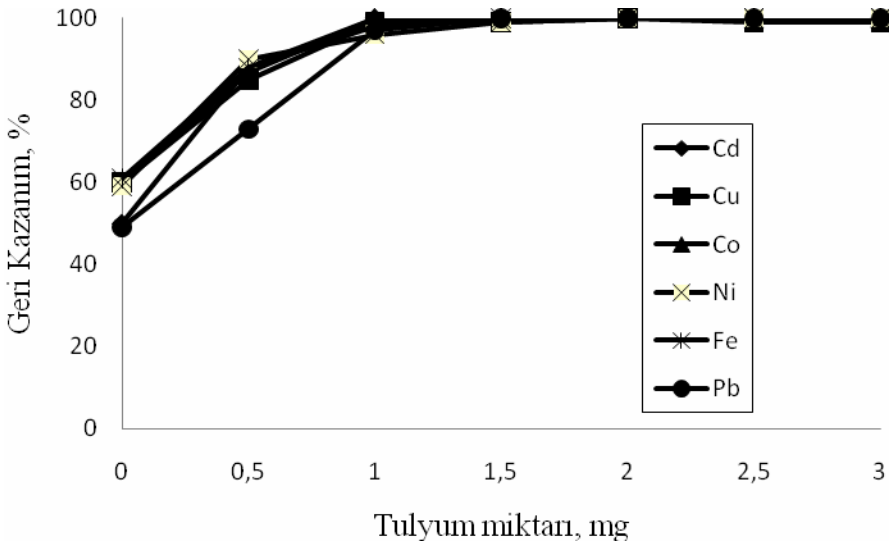
Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) un geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi pH 7-12 aralığında incelendi. Bunun için metal iyonlarını içeren model çözeltilere 1000 µl % 0.1 (m/v) tulyum hidroksit eklendi. Bu pH değerlerinde birlikte çöktürülerek tayin edildi. Çökelek süzülüp derişik HNO_3 ile çözüldükten sonra 5 ml ye saf su ile tamamlandı. Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) alevli AAS ile tayin edildi. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5. 2. de verilmiştir. İncelenen elementler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH 11 olarak belirlenmiştir.Bundan sonraki çalışmalar pH 11 de yapılmıştır.



Şekil 5. 2. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH 'nın etkisi (N=3).

5.4.2. Tulyum (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi

Çöktürücü reaktif olarak kullanılan Tulyum (III) miktarının Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) un geri kazanımına etkisi 0-3 mg aralığında incelendi. Tulyum çözeltisinden ilave edilmeden yapılan çalışmalarda Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) un geri kazanımının kantitatif olmadığı görülmüştür. Sonuçlar Şekil 5.3. de verilmiştir. Tulyum ilavesi ile oluşan tulyum (III) hidroksitin Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) un geri kazanma verimini kantitatif değere ulaştırmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre kantitatif geri kazanma değerleri 1-3 mg aralığında bulundu. Buradan da tulyum (III) için optimum miktar 1 mg en uygun miktar olarak belirlendi.



Şekil 5. 3. Analit iyonlarının geri kazanma verimine Tm^{3+} miktarının etkisi (N=3).

5.4.3. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Tulyum(III) ile birlikte çöktürmede yöntemin optimizasyonu ile bulunan optimum pH ve çöktürücü reaktif miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) geri kazanma verimine etkisi incelendi. Bu amaçla oluşturulan model çözeltilerde çökelek oluşum süresi 0-30 dk arasında incelendi. Elde edilen sonuçlara göre; Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II)'nin Tm (III) ile kantitatif olarak çöktürülebilmesi için 15 dakikalık bekleme süresinin yeterli olduğu görüldü. Sonuçlar Tablo 5.2. de görüldüğü gibidir. Bundan sonraki çalışmalar için optimum çökelek oluşma süresi olarak 15 dakika alınmıştır.

Tablo 5. 2. Analitlerin geri kazanma veriminin çökelek oluşum süresi ile değişimi

Geri Kazanım, % R						
Zaman, dk	**Cu**	**Co**	**Ni**	**Fe**	**Cd**	**Pb**
0	86±1	84±1	73±3	84±1	86±1	84±2
5	93±2	94±2	83±2	87±1	93±0	88±1
10	98±0	96±2	92±1	91±2	95±1	99±0
15	99±1	99±1	96±2	95±1	96±0	99±0
20	99±2	100±1	97±1	99±1	99±2	100±1
25	99±1	100±0	100±0	98±1	99±1	100±1
30	99±1	98±1	96±2	96±2	97±1	97±2

$\times_{ort} \pm s$

5.4.4. Santrifüj Hızının Etkisi

İncelenen metal iyonunun geri kazanma değerine sanrifüjleme hızının etkiside incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda oluşturulan çökelekler, 1000-4000 rpm (devir/dk) aralığında santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 5.3.'de verilmiştir. Buna göre 3000 rpm'lik santrifüjleme hızlarında Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Çalışmalarda 3500 rpm santrifüj hızı kullanılmıştır.

Tablo 5. 3. Santrifüj hızının geri kazanma üzerine etkisi (N=3).

Geri Kazanım, %R						
Santrifüj Hızı, rpm	**Cu**	**Co**	**Ni**	**Fe**	**Cd**	**Pb**
1000	89±1	84±1	74±2	84±1	78±2	80±2
1500	93±1	86±1	78±2	86±1	80±2	82±2
2000	95±1	90±1	88±1	86±1	91±1	83±2
2500	97±2	92±2	94±1	94±1	92±2	85±1
3000	98±2	98±2	100±2	97±1	95±1	97±1
3500	100±0	100±1	100±1	100±1	97±1	98±1
4000	100±0	100±1	100±1	98±1	99±1	100±1

$\times_{ort} \pm s$

5.4.5. Santrifüjleme Süresinin Etkisi

Eser elementlerin birlikte çöktürme yöntemiyle geri kazanımına santrifüjleme süresinin etkisi incelendi. Bu amaçla hazırlanan model çözeltilere, 15 dakika beklendikten sonra 3500 rpm de 5-30 dakika arasında değişen santrifüjleme süresinin etkisi incelendi.

Sonuçlar Tablo 5.4.' de verilmiştir.

Tablo 5.4. Geri kazanma verimlerinin santrifüj süresi ile değişimi.

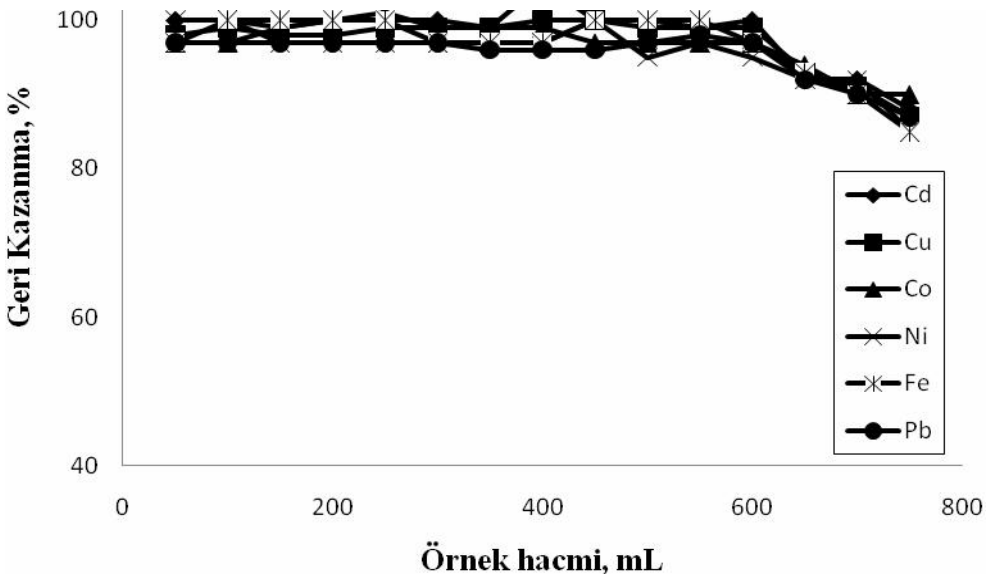
Geri Kazanım, % R						
Santrifüj Süresi, dk	**Cu**	**Co**	**Ni**	**Fe**	**Cd**	**Pb**
5	88±1	86±2	81±2	87±2	80±1	84±2
10	93±1	90±1	87±3	92±2	85±2	91±2
15	98±2	96±1	95±2	97±1	96±1	98±1
20	99±2	97±2	96±1	98±1	99±1	100±1
25	99±1	100±1	98±1	100±2	99±1	99±1
30	99±1	98±1	98±1	99±1	99±1	99±1

$\times_{ort} \pm s$

Tüm elementlerin kantitatif birlikte çöktürülebilmesi için model çözeltilerin 15 dakika santrifüjlenmesi yeterlidir.

5.4.6. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanma üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (10-600 ml) model çözeltilerde Tulyum (III)hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5. 4. 'de verilmiştir. Analit iyonları 600 ml örnek hacmine kadar kantitatiftir.



Şekil 5. 4. Analitlerin geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisi (N=3).

Son çözelti hacmi 5 ve 10 ml'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 1000 µl derişik HNO_3 de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 5 ve 10 ml'ye tamamlanmıştır. Analit iyonlarının hepsi de 5 ve 10 ml son hacimde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Analit iyonları zenginleştirme faktörü kantitatif geri kazanmaların elde edildiği en yüksek hacmin (600 ml) en düşük son hacme (5 ml) oranı (120) olarak elde edilmiştir.

5.4.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarının geliştirilen birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Sonuçlar Tablo 5.5' de verilmiştir. K^+, Na^+, Ca^{2+} için doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Tablo 5.5'de verilen bazı geçiş metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Tablo 5.5. Analitlerin geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi (N=3).

			Geri Kazanım, % R					
İyon	Derişim (mg/l)	Eklenen	**Pb**	**Cu**	**Ni**	**Co**	**Fe**	**Cd**
Na^+	20000	$NaNO_3$	100±1	96±1	99±1	100±1	101±1	98±2
Ca^{2+}	5000	$CaCl_2$	98±1	100±1	100±1	100±1	100±1	99±2
K^+	5000	KNO_3	98±1	100±1	100±1	101±2	96±1	98±2
Cl^-	20000	NaCl	100±1	96±1	98±1	101±2	99±1	98±2
SO_4^{2-}	3000	Na_2SO_4	99±1	99±0	97±2	100±1	100±0	98±1
PO_4^{3-}	3000	Na_3PO_4	98±2	99±1	97±1	100±0	96±2	97±1
Zn^{2+}	40	$Zn(NO_3)_2$	98±1	96±2	100±0	100±1	100±1	101±1
Mn^{2+}	10	$MnSO_4.H_2O$	100±1	98±2	100±0	100±1	99±1	100±0
Cr^{3+}	20	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	100±1	99±1	100±0	98±1	98±1	99±1
Mg^{2+}	1250	$Mg(NO_3)_2$	98±1	99±1	99±1	100±2	96±2	97±1
Pb^{2+}	20	$Pb(NO_3)_2$	-	98±2	100±1	98±1	98±1	99±1
Cu^{2+}	20	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	98±1	-	99±1	100±0	96±2	98±1
Ni^{2+}	20	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	100±1	97±1	-	100±0	95±2	100±1
Co^{2+}	20	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	98±1	99±0	102±1	-	100±0	99±2
Fe^{3+}	20	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	97±1	100±1	100±1	100±0	-	98±1
Cd^{2+}	50	$Cd(NO_3)_2$	99±1	100±0	100±1	99±1	99±1	-

$\times_{ort} \pm s$

5.4.8. Gözlenebilme Sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5.0 mL ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Gözlenebilme sınırı değerleri (N=10).

Element	Gözlenebilme Sınırı (µg/L)
Cu	0.51
Pb	1.60
Ni	1.41
Fe	0.50
Cd	0.10
Co	0.50

5.4.9. İçme Suyu Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması

Yöntemin doğruluğunu test etmek için ekleme yöntemi uygulandı (Tablo 5. 7.). 600 ml çeşme suyuna bilinen miktarda analit ilave edildi. Bu amaçla 600 ml çeşme suyu numunelerine Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) dan 5, 10, 20, 40 µg eklendi ve geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5. 7. da verilmiştir. Tulyum (III) hidroksit ile yapılan birlikte çöktürme ile zenginleştirme sonrası çeşme suyundan analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Tablo 5. 7. İçme suyundan analitlerin geri kazanma değerleri (N=3).

Analit	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, % R
Pb	0	GSA	…
	5	5.2±0.6	104±0
	10	10.0±1.0	100±1
	20	19.1±0.6	96±1
	40	38.6±0.6	97±1
Cu	0	GSA	…
	5	4.9±0.6	99±1
	10	10.2±0.6	103±1
	20	20.0±1.0	103±1
	40	38.0±1.0	97±1
Fe	0	2.7±0.6	…
	5	5.2±0.6	105±1
	10	10.0±1.0	100±1
	20	20.0±1.0	101±1
	40	39.0±1.0	99±1
Cd	0	GSA	…
	5	5.0±0	100±0
	10	9.8±0.6	98±0
	20	20.0±1.0	100±1
	40	39.0±1.0	98±0
Co	0	GSA	…
	5	5.0±0	100±0
	10	9.8±0.6	98±0
	20	19.0±1.0	98±0
	40	40.0±1.0	100±2
Ni	0	GSA	…
	5	4.8±0.6	98±2
	10	9.6±0.6	97±2
	20	19.6±0.6	98±2
	40	39.3±0.6	99±1

$\times_{ort} \pm s$

5.4.10. Katı Örneklerden Analitlerin Geri Kazanılması

Yöntemin doğruluğunu test etmek için ekleme yöntemi bu kez katı gıda örneğine uygulandı. Bu amaçla 1 g. nane tartıldı ve üzerine 12 ml derişik HCl ve 4 ml derişik HNO_3 karışımı eklendi. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldı ve karışım 100 ^{0}C'de ısıtıcı üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Karışıma 6 ml derişik HCl ve 2 ml derişik HNO_3 eklenip yeniden buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band

süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü saf su ile yaklaşık 20 ml 'ye tamamlandı ve her süzüntüye Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) dan 5, 10, 20, 40 µg eklendi ve geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.8. de verilmiştir. Analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Tablo 5.8. Naneden analitlerin geri kazanma değerleri (N= 3)

Analit	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım %R
Pb	0	2.2±0.6	…
	5	6.8±0	92±0
	10	12.4±1.0	102±1
	20	22.0±0.6	99±0.6
	40	43.0±0.6	102±0.6
Cu	0	5.3±0.6	…
	5	10.0±0	94±0
	10	15.2±1.0	99±1
	20	25.4±1.0	100±1
	40	45.5±1.0	100±1
Fe	0	32.8±0.6	…
	5	38.0±1.0	104±1
	10	43.0±0.6	102±0.6
	20	52,40±0	101±0
	40	73.3±0.6	100±0
Cd	0	GSA	…
	5	4.8±0	96±0
	10	10.2±0.6	102±0
	20	19.3±1.0	97±1
	40	39.4±1	99±1
Co	0	GSA	…
	5	4.8±0	96±0
	10	9.5±0	95±0
	20	19.8±0	99±0
	40	39.8±0	99±0
Ni	0	1.8±0.6	…
	5	6.5±0.6	95±0
	10	12.0±0.6	102±0.6
	20	21.5±0.6	98±0.6
	40	40.2±0.6	96±0

$\times_{ort} \pm s$

5.4.11. Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem HR-1 Humber River Sediment standart referans maddesi analizine uygulanmıştır. Bu amaçla sediment SRM örneğinin analizi için 0.25 g. hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 12 ml derişik HCl ve 4 ml derişik HNO_3 karışımı eklendi. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldı ve karışım 95°C'de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Karışıma 6 ml derişik HCl ve 2 ml derişik HNO_3 eklenip yeniden buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve süzüntü saf su ile 25 ml'ye tamamlandı. Sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. TMDA-54.4 standart refererans maddesi için ise, 20 ml'lik 3 paralel alındı ve geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 ml'ye tamamlandı. Tayinler FAAS ile gerekli hallerde seyrelmeler yapılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 5.9. 'da verilmiştir.

Tablo 5. 9. Standart referans madde analiz sonuçları (N=3)

	TMDA-54.4 (µg/L)		**HR-1 Humber River Sediment (µg/g)**	
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Sertifika Değeri	Bulunan Değer
Cu	443	443±1	78.5	78.2±0.6
Cd	158	158±0	4.30	4.2±0.1
Pb	514	513±1	144	143±1
Ni	337	337±1	38.5	38.0±1.0
Co	309	308±1	13.0	12.4±0.6

$\times_{ort} \pm s$

5.4.12. Bazı Gıda ve Toprak Örneklerinde Analit Derişimleri

Geliştirilen yöntem bazı gıda ve toprak örneklerinin analit içeriklerinin belirlenmesine uygulanmıştır. Bu amaçla örnekler havanda öğütüldükten sonra 1.0 g. hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 12 ml derişik HCl ve 4 ml derişik HNO_3 karışımı eklendi. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatıldı ve karışım 100 $^{\circ}$C'de kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Karışıma 6 ml derişik HCl ve 2 ml derişik HNO_3 eklenip yeniden buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kağıdından süzüldü.

Süzüntü saf su ile yaklaşık 20 ml'ye tamamlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Tablo 5.10.'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Bazı örneklerde eser metal içerikleri

	Derişim, (µg/g)						
Örnek	**Pb**	**Cu**	**Fe**	**Ni**	**Cd**	**Co**	**Cr**
Karanfil	GSA	GSA	33±1	GSA	GSA	GSA	GSA
Siyah çay	2.5 ± 0.1	25±2	81±1	5.4±0.6	GSA	3.0±1.0	3.0±0.6
nane	6±0	5.3±0.6	12.8±0.6	4.8±0.2	GSA	GSA	GSA
zencefil	5.7±0.6	GSA	14.2±0.6	2.9±0.1	GSA	GSA	GSA
Isırgan otu	2.6±0.7	GSA	18.0±0.6	GSA	GSA	GSA	GSA
Nevşehir toprağı	61±2	135±2	620±2	82±1	19±1	22.6±0.6	95±2
Altın madeni (izmir)	53±2	94±1	570±3	47±1	12.3±0.6	18.6±0.6	63±1

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\times_{ort} \pm s$

6. BÖLÜM

SONUÇLAR

6.1. Sonuçlar

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, sıvı veya kolayca sıvı çözeltileri elde edilebilen örneklerde eser düzeyde bulunan element analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Ancak deniz suyu, nehir suyu ve çeşme suyu gibi birçok sıvı numunede veya yüksek saflıktaki metallerde bulunan eser elementler alevli AAS'nin gözlenebilme sınırları altındadır. Dolayısıyla bu elementlerin doğrudan alevli AAS ile tayin edilemezler.

Diğer yandan özellikle atık su ve deniz suyu ortamlarının karmaşık olması daha duyarlı olan grafit fırınlı AAS ile doğrudan tayinleri engeller. Bu problemler alevli AAS'de de karşılaşılabilir. Yüksek saflıktaki metal çözeltileri ilk bakışta basit matrikse sahiptir. Ancak alınan örnek miktarındaki artışla çözme sonucu elde edilen örnek çözeltisinin metal tuzu derişimi artar ve tuz etkileri oluşturabilmektedir. Böyle durumlarda bir ön ayırma ve zenginleştirme işlemine gereksinim vardır.

Bir çok aletli analiz tekniği gibi AAS 'de bağıl bir metottur ve standart çözeltilerle kalibrasyon gerektirir. Standart çözeltilerle analiz numunesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması, analizde girişime sebep olur. Analizden önce girişim düzeltilmezse, sinyalde artmaya veya azalmaya, dolayısıyla analizde hataya sebep olur. Ön ayırma ve zenginleştirme işlemleriyle analitin bilinen ortama alınması kalibrasyon standartlarının hazırlanmasını da kolaylaştırmaktadır. Ayırma işlemi ile bozucu etki gösteren ortam bileşenleri; analit iyonlarından ayrılır.

Bu çalışmada bazı eser elementlerin tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesi incelendi. Çözeltideki analitler atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Amaçlanan bu zenginleştirme yönteminde analitik parametreler olarak reaktif miktarı, örnek hacmi ve yabancı iyon veya madde etkileri incelendi. Kantitatif tayin için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı.

Birçok metal iyonu kararlı az çözünür hidroksit çökeleği oluşturur. Tulyum(III) hidroksitte oldukça küçük çözünürlük çarpımı değerine sahiptir. Bu durum nedeniyle tulyum(III) hidroksitle bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme koşullarının araştırılmasının yararlı olacağı düşünüldü.

Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesine pH etkisi incelendi. Çözeltilerin pH'ları seyreltik NaOH ilavesi ayarlandı. Bu çözeltilere ilave edilen % 0.1'lik tulyum(III) miktarı 1 mg dir. Çökelek oluşumu bekleme süresi 15 dakikadır. Her bir pH'da üç paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre incelenen elementler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH olarak pH 11 belirlenmiştir.

Birlikte çöktürme işleminde kompeksleştirici reaktif olan tulyum(III) miktarının çalışılan eser elementlerin geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. 0-3.0 mg aralığında değişen miktarlarda tulyum hidroksit eklenerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Sonuçta tulyum (III) miktarının 1.0 mg olarak alınmasının uygun olacağına karar verilmiştir (Şekil 5.3.).

Çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bekleme süresinde çökeleğin oluşumu ve çökelek üzerinde eser elementlerin adsorbsiyonu tamamlanır. Bu sebeple incelenen analitlerin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi 5-30 dakika arasında incelendi. Tablo 5.2.'den görülen sonuçlara göre, kantitatif geri kazanmalar için 15 dakikalık bekleme süresi yeterlidir.

Cu (II), Fe(III), Pb(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine santrifüjleme hızının etkiside incelendi. Bu amaçla 1000-4000 rpm (devir/dk) aralığında optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 5.3.'de verilmiştir. Çalışmalar 3500 rpm santrifüj hızında sürdürülmüştür.

Analit iyonlarının birlikte çöktürme yöntemiyle geri kazanımına santrifüjleme süresinin etkisi incelendi. Bu amaçla optimum pH olan pH 11'e ayarlandı. Daha sonra model çözeltilere, 1.0 mg (1ml) ilave edilip 15 dakika beklendikten sonra 3500 rpm'de 5-30 dakika arasında değişen santrifüj süresinin etkisi incelendi. Tablo 5.4.'den görüldüğü gibi, tüm elementlerin kantitatif birlikte çöktürülebilmesi için model çözeltilerin 15 dakika santrifüjlenmesi yeterlidir.

Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanma üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (10-600 ml) model çözeltilerde tulyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5.4'de verilmiştir. 50 ml'den büyük hacimli çözeltiler için süzme düzeneği kullanılmıştır. Tüm elementler için kantitatif geri kazanma verimleri 10-600 ml aralığında elde edilmiştir.

Bazı alkali, toprak alkali ve geçiş element iyonlarının ve bazı anyonların geliştirilen birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Sonuçlar Tablo 5.5.'de verilmiştir. K^+ Na+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yine Tablo 5.5.'te verilen düzeyleri de verilen bazı geçiş metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5.0 ml'ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı ile çalışma yapıldı. Çalışmaların sonuçları Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için örneklere ekleme yapıldı. Bu amaçla 600 ml çeşme suyuna analitlerden 0, 5, 10, 20, 40 µg eklendi. Geliştirilen yöntem uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Aynı şekilde nane örneğine de ekleme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 5.7. ve Tablo 5.8. de verimektedir.

Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem TMDA-54.4 ve HR-1 standart referans maddelerinin analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.9.'da verilmiştir.

Bazı gıda ve toprak örneklerinde analit iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekler çözünürleştirildikten sonra geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulandı. Bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 5.10.'da verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi ile hem eser düzeydeki demir, kobalt, kadmiyum, nikel ve kurşun iyonlarının deriştirildiği hem de bozucu etkileri olan ortam bileşenlerinden eser metal iyonlarının ayrıldığı yani yöntemin bir ayırma-zenginleştirme işlemlerinin kombinasyonu olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

1. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
2. Morrison, G.H. (Editor), Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
3. Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
4. Tokalıoğlu, Ş., Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997
5. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
6. Mizuke, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672-677, 1986.
7. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
8. Erdoğan, N., Birlikte Çöktürme İle Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
9. Önal, G., Doğal Gıda ve Su Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
10. Zolotov, Y.A., Kuzmın N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland, 1990.
11. Gama, E. M., Lima, A.S., Lemos, V.A., Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Enviromental Samples Using Polyurethane Foam, Journal of Hazardous Materials,757-762, 2006.
12. Ghaedi M., Ahmadi F., Shokrollahi A., Simultaneous Preconcentration and Determination of Copper, Nickel, Cobalt and Lead Ions Content by Flame AAS, Journal of Hazardous Materials, 272-278, 2007.

13. Afzali D., Mostafavi A., Taher M.A., Moradian A., Flame AAS Determination of Trace Amounts of copper after separation and Preconcentration onto TDMBAC Treated Analcime Pyrocotecholimmobilized, Talanta, 71, 971-975, 2007.
14. Alfassi, Z. B., Wai, C.M., Preconcentrration Techniques for Trace Elements, CRC Pres Inc., Florida, 1992.
15. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, II. Cilt Ankara, 1996
16. Sürme Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüsek Lisans Tezi**,** Niğde Üniversitesi, Niğde, 2005.
17. Aydın, F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
18. Nakajima J., Studies On Sensitive and Precise Analysis of Trace heavy Metals in Enviromental Samples, p.26, Chiba University, 2005.
19. Saraçoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L., Enrichment and Separation of Trace of Cadmium, Chromium, Lead and Manganase Ions in Urine by using Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method, Trace Elem. Electroly., 18, 129-133, 2001.
20. Lan, C.R., et al, Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis, Analyst, 119, 35-38, 1991.
21. Frigge, Ch., Jackwerth, E., Systematic Investigation of Multi-Element Preconcentration from Copper by Precipitation of the Matrix of Copper(I) Thiocyanate, Anal. Chim. Acta., 242, 99-105, 1991.
22. Fang, Z., Dong, L., Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectromety, Anal Sci., 7, 439-445, 1992.
23. Matsuta, T., Nagai, T., Preconcentration and Separation of Trace Amounts of Bismuth in High Purity Silver with Hydrous Lead dioxide, Anal. Sci., 7 Supplement, 75-78, 1991.
24. Kujiral, O., Yamada, K., Simultaneous Determination of Seven Trace Impurities (Al, As, Cr, Fe, Ti, V, Zr) in High-Purity Nickel Metal and Nickel Oxide by

Copcecipitation and Inductvely Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 348, 719-723, 1994.

25. Akagi, T., Horaguci, H., Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 ml of Seawater Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique, Anal. Chem., 62, 81-85, 1990.
26. Hiraide, M., Sheng Chen, Z., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Traces of Heavy Metals with Indium Hydroxide For Graphite-furnace Atomic absorption Spectrometry, Anal. Sci., 7, 65-68, 1991.
27. Elçi, L., Saraçoğlu, S., Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, Talanta, 45, 1305-1310, 1998.
28. 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.
29. Vircavs, M., Rone, V., Vircava, D., Coprecipitation Study of As(III), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution using 5-bromo and 2-methlthioquinoline-8-thiol, Fresenius J. Anal. Chem., 350, 650-651, 1994.
30. Elçi, L., Şahin, U., Öztaş, S., Determination of Trace Amounts of Some Metals in Samples with High Salt Content by Atomic Absorption Spectrometry after Cobaltdiethldithiocarbamate Coprecipitation, Talanta, 44, 1017-1023, 1997.
31. Ashino, T., Takada, K., Hirokawa, K., Determination of Trace Amounts of Selenium and Tellurium in High-purity Iron by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Reductive Coprecipitation with Palladium Using Ascorbic Acid, Anal. Chim. Acta, 297, 443-451, 1994.
32. Kashiwagi, Y., Kokufuta, E., Kawashima, T., Selective Determination of Selenium (IV) and Selenium (VI) in Waste Water by Graphite Furnace AAS after Reductive Coprecipitation on Tellurium Collector by Ascorbic Acid, Tin (II) Chloride and Hydrazinium Sulfate, Anal. Sci.,13, 623-628, 1997.
33. Arpadjan, S., Jordenova, L., Karadjuva, I., Reductive Coprecipitation and Extraction as Separation Methods for the Determination of Gold in Copper Concentrates by AAS and ICP-AES, Fresenius J. Anal. Chem., 347, 480-482, 1993.

34. Iwatsuki, M., et al., Simple Simultaneous Determination of Soluble and Insoluble Trace Metal Components in Sea Salts by a Combined Coprecipitation /X-Ray Fluorescence Method, Anal. Sci., 12, 71-75, 1996.
35. Nukatsuka, I., et al., Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Niobium in Rocks After Coprecipitation with Iron Quinoli-8-olate, Analyst, 118, 1071-1075, 1993.
36. Pei, S., Fang, Z., Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver in Geological Materials Using a Flow-Injection System With on-line Preconcentration by Coprecipitation with diethyldithiocarbamate, Anal. Chim. Acta, 294, 185-193, 1994.
37. Zucheng, J., Schramel, P., Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt-dithiocarbamate Coprecipitation, Fresenius J. Anal. Chem., 343, 600-603, 1992.
38. Sahin U, et al., Determination of Trace Metals in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Co-precipitation with In(OH)3, Chem. Anal., 50, 529-537, 2005.
39. Atsuya, I., Itoh, K., Ariu, I., Preconcentration by Coprecipitation of Lead and Selenium with Ni/ Pyrolidine -dithiocarbamate Complex and their Simultaneous Determination by Internal Standard Atomic Absorption Spectrometry with the Solid Sampling Technique, Pure Appl. Chem.,63, 1221-1226, 1991.
40. Atsumi, K., Minami, T., Ueda, J., Determination of Cadmium in Spring Water by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Ytterbium Hydroxide, Anal. Sci., 21, 647-649, 2005.
41. Doner, G., Ege, A., Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, Anal. Chim. Acta, 547, 14-17, 2005.
42. Soylak, M., et al., Coprecipitation of Heavy Metals with Erbium Hydroxide for their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, Talanta, 66, 1098-1102, 2005
43. Jianbo, S., et al., Determination of Trace Amounts of Germanium by Flow Injection Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with On-line Coprecipitation, Talanta, 56, 711-716, 2002.

44. Elçi, L., Özcan, B., Tekstil Ürün ve Atıklarında Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme ile Deriştirilmeleri ve Tayinleri, Kayseri, 2002.
45. Elçi, L., Divrikli, Ü., Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Kayseri, 2002
46. Umashankar V, Radhamani R, Ramadoss K, Murty D.S.R. Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for KMnO4, Talanta, 2002; 57: 1029–1038.
47. Soylak M, Erdogan N. Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation– preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determination, J. Hazardous Met., 2006; 137: 1035–1041
48. Kagaya S, Kosumi S, Ueda J, Differential Pulse Polarographic Coprecipitation Tecnique with Indium Hyroxide, Anal. Sci. 1994.
49. Cantle, J.F, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Science Publishing Company, 1982.
50. Slavin, M., Atomic Absorption Spectroscopy, Elving, PJ., Winefordner J.D., John Wiley and Sans, New York, 1978.
51. Willard Hobard, H., Merritt Lynnel L., Dean John A., Setle Frank A., Instrümental methods of Analysis, 1988.
52. Cresser, M. S. , Flame Spectrometry in Enviromental Chemical Analysis, Cambridge, 1994.
53. Yıldız A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 191-193, Hacettepe üniversitesi Yayını, Ankara, 1993.
54. Mercimek, B., Suda Eser Miktarda Bulunan Bazı Metal İyonlarının Biyopolimerik Sorbant Kullanılarak Önderiştirilmesi Spektrometrik Metodlarla Tayini, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2009.
55. Soylak M., Kaya B., Tuzen M., Copper(II)-8-hydroxquinoline Coprecipitation System for Preconcentration and Seperation of Cobalt(II) and Manganese(II) in Real Samples, J. Hazard. Mater., 2007.

56. Tuzen M., Saygı K.O., Seperation and Speciation of Selenium in Food and Water Samples by the Combination of Magnesium Hydroxide Coprecipitation-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination, Talanta, 71, 424-429, 2007.
57. Soylak, M., Onal, G., Determination of Trace Metal by Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Europium Hydroxide, J. Hazard. Mater., B137, 1130-1134, 2006.
58. Peker, D.S.K., Türkoglu O., Soylak M., Dysprosium(III)hydroxide Coprecipitation System for the Separation and Preconcentration of Heavy Metal Concents of Table Salts and Natural Waters, J. Hazard. Mater., 143, 555-560, 2007.
59. Soylak, M., Aydın, F., Thulium Hydroxide: A New Coprecipitant for Speciation of Chromium in Natural Water Samples, J.Hazard. Mater., 162, 1228-1232, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe Aydın
Baba Adı : Ferudun
Ana Adı : Ayten
Doğum Yeri :Kayseri
Doğum Tarihi : 21.01.1985
İlk ve orta öğrenimini 2003 yılında Kayseri'de tamamladı. 2004 yılında kazanmış olduğu Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2008 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri:
Adres: Selimiye mah. Ortahisar Sit. Dilek Apt. No:21/30
Melikgazi/KAYSERİ
Tel: 0352 326 17 90
GSM: 0543 795 09 16
aysegulaydin_038@hotmail.com