

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ESER DÜZEYDEKİ BAZI METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLDİKTEN SONRA ALEVLİ AAS İLE
TAYİNLERİ

Hazırlayan
Recep ALTIN

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

EYLÜL 2013
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ESER DÜZEYDEKİ BAZI METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLDİKTEN SONRA ALEVLİ AAS İLE
TAYİNLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Recep ALTIN

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2012-4113 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Eylül 2013
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Recep ALTIN

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Zenginleştirildikten Sonra Alevli AAS ile Tayinleri” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
Recep ALTIN

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK


Kimya ABD Başkanı Y.
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında **Recep ALTIN** tarafından hazırlanan “**Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Zenginleştirildikten Sonra Alevli AAS ile Tayinleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

18/09/2013

JÜRİ:

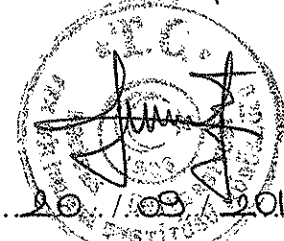
Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Üye : Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 20/09/2013 tarih ve 2013/41.11...sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Kazım KEŞLIOĞLU
Enstitü Müdürü

ESER DÜZEYDEKİ BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLDİKTEN SONRA ALEVLİ AAS İLE TAYİNLERİ

Recep ALTIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2013

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada, Pb(II), Co(II) ve Ni(II)' nin 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) şelatlarının seluloz asetat membran filtre üzerinde adsorpsiyonunu esas alan bir membran filtrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Analit elementlerinin tayinleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile gerçekleştirildi. Analit elementlerinin geri kazanmalarına pH, 5-Br-PADAP miktarı v.b gibi bazı parametrelerin etkileri incelendi. Bazı matriks iyonlarının etkileri de incelendi. Zenginleştirme faktörü 15 olarak bulundu. Kurşun, kobalt ve nikel için gözlenebilme sınırı sırayla 15.6 µg/l, 8.9 µg/l ve 19.5 µg/l' dir. Yöntemin geçerliliği gerçek örneklere ekleme-geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans madde analizleri ile kontrol edildi. Yöntem çevresel örneklere doğal su örnekleri dahil olmak üzere başarı ile uygulandı.

Anahtar Kelimeler: 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol, membran filtrasyonu, zenginleştirme, alevli atomik absorpsiyon spektrometri, sertifikalı referans madde.

DETERMINATION OF SOME METALS AT TRACE LEVELS BY FLAME AAS AFTER PRECONCENTRATION

Recep ALTIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, September 2013

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this work, a membrane filtration procedure based on adsorption of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol (5-Br-PADAP) chelates of Pb(II), Co(II) and Ni(II) on cellulose acetate membrane filter has been investigated. The determinations of analyte elements were performed by flame atomic absorption spectrometry. The effects of some parameters including pH, amounts of 5-Br-PADAP etc. on the recoveries of analyte elements were investigated. The influences of some matrix ions were also investigated. The preconcentration factor was found as 15. The detection limits for lead, cobalt and nickel were 15.6 µg/l, 8.9 µg/l and 19.5 µg/l, respectively. The validation of the procedure was checked addition-recovery test to real samples and analyzing certified reference material. The procedure was successfully applied to determination of analyte ions in environmental samples including natural water samples.

Keywords: 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol, membrane filtration, preconcentration, flame atomic absorption spectrometry, certified reference material.

İÇİNDEKİLER

ESER DÜZEYDEKİ BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLDİKTEN SONRA ALEVLİ AAS İLE TAYİNLERİ

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜRLER	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMA VE SİMGELER	x
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Elementlerin Önemi.....	3
1.2. Zenginleştirme Yöntemleri	4
1.3. Membran Filtre Üzerinde Zenginleştirme	5
1.4. Membran Türleri	7
1.5. Membran Filtrelerin Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanımı	9
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	12
1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı	13

1.6.2. Işın Kaynakları.....	13
1.6.3. Atomlaştırıcılar	14
1.6.4. Monokromatörler.....	15
1.6.5. Dedektörler.....	15
1.6.6. Girişimler.....	15
1.7. AAS’ nin Performansı İle İlgili Terimler	18
1.8. Alevli AAS’ nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması	20

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. Gereç.....	21
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	22
2.2. Membran Filtre Düzenegi.....	24
2.3. Yöntem	25

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

3.1. Yöntemin Optimizasyonu	26
3.1.1. pH Etkisi.....	26
3.1.2. Ligant Miktarının Etkisi.....	26
3.1.3. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	28
3.1.4. Örnek Hacmi Etkisi.....	28
3.1.5. Matriks İyonlarının Etkisi	29
3.1.6. Gözlenebilme Sınırı Çalışması	29

3.2. Gerçek Örneklerle Uygulamalar	31
3.2.1. Katı Örneklerin Çözünürleştirilmesi.....	31
3.2.2. Gerçek Örneklerden Geri Kazanma Çalışmaları	31
3.2.3. Sertifikalı Referans Madde Analizi	32
3.2.4. Su ve Gübre Analizleri	33

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMA VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Co	Kobalt
dk	Dakika
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
g	Gram
mg	Miligram
ng	Nanogram
µg	Mikrogram
L	Litre
mL	Mililitre
mA	Mili Amper
nm	Nanometre
N	Çalışılan Paralel Sayısı
OKL	Oyuk Katot Lambası

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Membran Filtre Yardımıyla Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini...	6
Şekil 2.1. 5-Br-PADAP Kimyasal formülü.....	23
Şekil 2.2. +2 değerli metallerle oluşturduğu kompleks	24
Şekil 2.3. Süzme Düzeneği.....	25
Şekil 3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanma Değerlerine pH' nın Etkisi.	27
Şekil 3.2. 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi.....	27
Şekil 3.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi	28
Şekil 3.4. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi	29

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çalışılan Elementler İçin Aletsel Değişkenler.....	21
Tablo 3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi.....	30
Tablo 3.2. Analitler İçin Gözlenebilme Sınırı Değerleri	30
Tablo 3.3. Su ve Gübre Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması.....	32
Tablo 3.4. Geliştirilen Yöntemin Sertifikalı Referans Maddelere Uygulanması.	33
Tablo 3.5. Su ve Gübre Örneklerinin Analit İçerikleri	34

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Elementlerin Önemi [1-4]

Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır. Ağır metaller derişim 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 değeri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [5].

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. Örneğın; 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 [5].

“Eser Derişim” olarak kabul edilen değişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermektedir. 1940’ lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’ lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’ lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir [1-5].

Endüstriyel faaliyetlerin artması ve modern teknolojinin gelişmesiyle hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple, çevre kirliliği, elektronik sanayi gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların taylorlarının yapılması büyük bir önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan sağlığı üzerine etkileri eser element taylorlarını daha da önemli hale getirmiştir [1-3].

1.2. Zenginleştirme Yöntemleri [1-5]

Eser elementlerin aletsel taylorlerinde gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için eser element derişiminin taylor sınırının üzerinde olması gereklidir. Aksi durumlarda ise gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi güçtür. Bu gibi durumlarda ise zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır.

Eser analizlerde kullanılan zenginleştirme yöntemi ile taylor basamağında şu kolaylıklar sağlanabilir [1-4]. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin taylor kapasitesi artırılmış olur. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artırılır. Büyük numune miktarları ile çalışılabileceğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiğı için zemin girişimleri azalır. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Sonuçta doğruluk artar. Seçimlilik artar.

1.3. Membran Filtre Üzerinde Zenginleştirme [1-4]

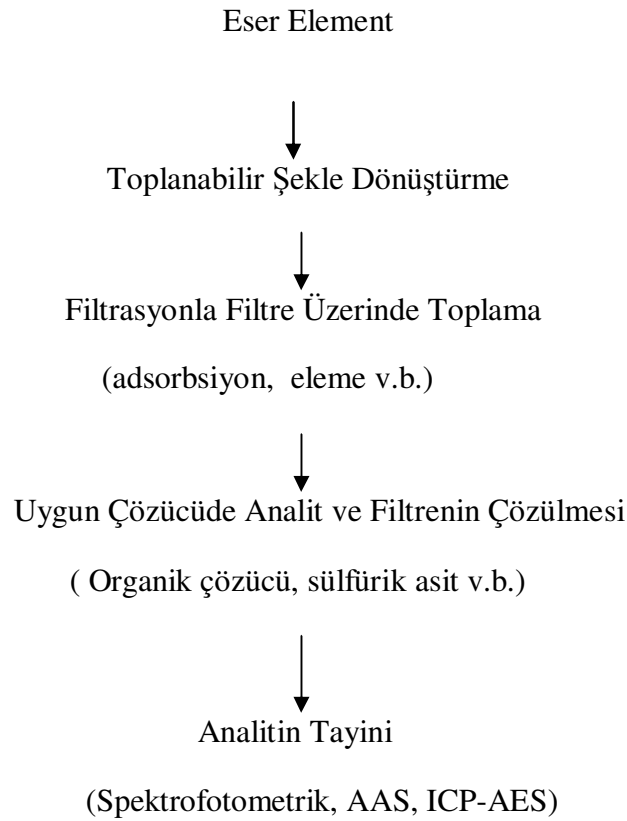
Bu teknikte analiti içeren çözelti geçirgen bir disk içinden süzülür. Eser tutucu disk olarak iyon değiştirici özellikte süzgeç kâğıtları ya da membranlar ile adsorban olarak gözenekli cam veya porselenler, polimerik maddeler veya ince partiküllü bir katı faz tabakası kullanılır. Diskler 4–90 milimetreye kadar farklı çaplarda olmakla birlikte en sık kullanılanı 45 mm çaplı olanlardır [1-3]. Disk kullanımı kolon, kartuş ve tüplerde karşılaşılan birçok problemi ortadan kaldırır. Burada dolgu maddesi olarak politetrafloretillen, mikrofiber gibi inert bir malzeme yerleştirilmiştir.

Membran filtre terimi gözenek çapı 0.1-5 μm olan mikro gözenekli filtreler için kullanılır. Membran filtreler çok ince olup yaklaşık 150 μm kalınlıkta ve % 80 gözenekliliktir. Bu filtreler sahip oldukları gözenekler sayesinde birim alanda yüksek sıvı ve gaz akışı sağlar. Ayrıca adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanına sahiptir. Gerilmeye karşı dayanıklı olan membran filtrelerden selülozik esaslı olanlar 130 °C' ye, naylon olanlar 180°C'ye kadar dayanıklıdır.

Eser elementler çözünebilir özellikte filtreler üzerinde biriktirilerek, ardından filtrenin az miktarda uygun bir çözücü ile çözülmesiyle zenginleştirilebilir. Filtrelerden süzme amaçlı kullanımlarının yanında adsorban olarak da yararlanılmaktadır. Adsorplanacak elementin elektriksel olarak nötr olan hidrofobik türlere dönüştürülmesi gerekir. İyonik türler filtre üzerinde zayıf bir şekilde alıkonurlar, fakat hidrofobik grup içeren karşı iyonların eklenmesiyle biriktirebilirler. Bu yöntem çözücü ekstraksiyonuna benzetmekle birlikte bazı avantajlara sahiptir. Yöntem basit, hızlı ve suda bulunabilecek birçok eser elementin tayinine uygulanabilir. Bu tekniğin başarılı bir uygulaması için filtre üzerinde biriktirmeyi etkileyen faktörlerin anlaşılması gerekir.

Süzme işlemi ile sudaki eser elementler, uygun şekle dönüştürülerek membran filtre üzerinde toplanabilirler [6]. Analit, membran filtre ile birlikte çözücünün küçük hacminde çözülür. Analitler, filtre üzerinde kuvvetli şekilde tutulursa, 100' den daha büyük zenginleştirme faktörüne ulaşılabilir. Zenginleştirilen analitler, uygun metotlar

ile tayin edilir (Şekil 1.1). Çökelek ile yüklü membran filtreler organik çözücüler ile çözülebilir.



Şekil 1.1. Membran Filtre Yardımıyla Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini [6]

Membran filtre üzerinde adsorblanacak türlerin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

1. Membran veya filtre adsorban karakterinde ise;

a. Analit bir ya da daha fazla hidrofobik grup içermelidir. Bu yüzden şelat yapıcı büyük organik molekül içeren metal şelatları filtre üzerinde daha kolay tutunurlar.

b. Elektriksel olarak nötr olmalıdır. Metal iyonlarının şelat yapıcı organik maddelerle oluşturdukları elektriksel olarak nötr kompleksleri böyle birikirler. İyonik türler filtre üzerinde zayıf bir şekilde tutulur fakat bunlar, hidrofobik iyon bileşimleri oluşturmak üzere uygun hidrofobisiteye sahip karşı iyonların eklenmesiyle tutulabilir hale getirilebilirler.

2. Membran iyon değiştirici karakterde ise analit iyonik karakterde olmalıdır. Ancak iyon değiştirmenin yanısıra mekanik tutunmadan da yararlanmak için kolon tekniklerinde olduğu gibi oluşturulan kompleksler için uygun pH sağlanarak, metal iyonuna göre daha büyük yapılı iyonlar elde edilebilir [4, 6].

Genellikle, filtrasyon amaçlı olarak selüloz nitrat membran filtreler kullanılır. Çünkü çoğu organik çözücüde rahatlıkla çözünür ve hidrofobik türler için daha büyük affiniteye sahiptir. Filtrelerin sorbsiyon kapasitesi, selüloz nitrat > polieter sülfon >> selüloz asetat (diasetat ve tri asetat) sırasında azalma gösterir. Filtreler, organik iyon çiftleri için sorbent olarak çok zayıftır ve analit çökelek şeklinde olmadıkça kullanılamaz. Gözenek çapı daha geniş filtrelerde, kantitatif toplanma daha az olmasına rağmen, toplanmanın etkinliğini, gözenek çapı çok az değiştirebilir. İyon çiftleri için, surfaktan iyonlar, iyonik metal kompleksleri arasındaki iyon çiftleri için ise, filtrelerin sorbsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları arasında yakın ilişki vardır.

Analitler için en uygun çözücü denenerek bulunmalıdır. Organik çözücüde filtrenin çözülmesi için bazı önlemler gereklidir. Organik çözücü, beherdeki filtre üzerine eklendiğinde, filtre beherin altına yapışır. Bu önlemek için çözücü, behere filtreden önce konulmalıdır. Böylece filtre, beher çalkalanırken çözücünün üzerine yerleşir. Selüloz nitrat filtrelerin çözülmesi için nitrik asit, dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve aseton sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca, selüloz nitrat filtrelerin çözülmesi için derişik sülfürik asit kullanılabilir. Ancak, çözme işleminden sonra karışım, derişik sülfürik asitin vizkozitesinden dolayı seyreltilmelidir. Çözülebilir filtreler ile zenginleştirmeyle duyarlılık 10–100 kat artırılabilir.

1.4. Membran Türleri [1-4, 7, 8]

Selüloz Nitrat Membran Filtreler: Genellikle 0,025–8 µm gözenek çapına sahip olan bu filtreler eser analizlerde kullanılmakta olup, ekstrakte edilebilir özelliktedir. 5–8 µm gözenek çaplı olanlar parçacık ölçüm yöntemlerinde, aerosol örnekleme, ön filtrasyon, viskoz ortamlardan hücrelerin ve mayaların ayrılmasına kullanılır. 0,6 µm ya da daha küçük gözenek çapına sahip olan selüloz nitrat membran filtreler, mikrobiyoloji

alışmalarında, sulu çözeltilerin filtrasyonunda, biyokimyasal çöktürme yöntemlerinde, virüslerin ayrılmasında ve moleküler biyoloji için ultra saf sıvıların üretilmesinde kullanılır. Bu filtreler %100 saf selüloz nitrattan üretilir. Hidrofilik özellik gösteren selüloz nitrat membran filtreler esnek yapıda olup çeşitli ebatlarda üretilmektedir.

Yuvarlak olan selüloz nitrat filtreler 0,1–5,0 µm çaplı parçacıkların ve hücrelerin de dâhil olduğu birçok laboratuvar çalışmasında kullanılmaktadır. Filtrasyon işleminden sonra tamamen filtre üzerinde biriken kalıntı, fiziksel geri kazanma ve mikroskopik inceleme için kolaylık sağlar.

Selüloz membran filtrelerin taşıyıcı kâğıt filtre destekli olan türleri de mevcuttur. Bu tip membran filtreler çoklu filtrasyon işleminin gerektiği farmakoloji ve kozmetik alanlarında kullanılır. Membran filtreye bağlı çok ince ve ultra saf filtre kâğıdı, uygulanan işlemler sırasında dayanıklılığı artırmaktadır [7, 8].

Rejenere Selüloz Membran Filtreler: Saf selülozdan üretilen bu hidrofilik özellikli filtreler mekaniksel açıdan çok dayanıklı oldukları gibi organik çözücülere karşı da oldukça dayanıklıdır. Hem sulu çözeltilerin hem de organik çözücülerin filtrasyonu için oldukça uygundur. Bu filtreler, organik çözücülerin ve fotoğraf verniklerinin saflaştırılmasında, enzim çalışmalarında ve toz ölçümlerinde kullanılır.

Selüloz Asetat Membran Filtreler: Düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olan selüloz asetat membran filtreler yüksek akış oranlarına sahip olup termal olarak yaklaşık 180 °C' ye kadar dayanıklıdır. Bu filtreler özellikle basınçlı süzme işlemleri için uygundur. Sıcak gazların, alkollü ya da yağmsı sıvıların, serum ve protein çözeltilerinin süzme işlemlerinde kullanılır. Analitik çalışmalarda sıcak gazlardan ve motor yağlarından artan kalıntıların tayininde kullanılır. Selüloz asetat membran filtreler özellikle amin ve imin grupları içeren protein esaslı bileşiklere karşı düşük bağlanma kapasitesine sahiptir.

Karışık Ester Membran Filtreler: Selüloz nitrat ve selüloz asetat karışımından oluşan bu filtrelerin gözenek çapları genellikle 0,2–3 µm aralığındadır. Özellikle analitik ve

mikrobiyolojik çalışmalarda kullanılır. Hidrofilik özellikte olan karışık ester membran filtreler 125 °C' ye kadar dayanıklıdır.

Politetrafloretillen (PTFE) Membran Filtreler: Bu filtreler kolay tutulabilmesi için polyester desteğe sahiptir. Kimyasal olarak kararlı ve hidrofobik özellik gösteren PTFE filtreler farmakoloji ve biyoteknolojide kullanılan gazların filtrasyonunda, buhar ve sıcak gazların saflaştırılmasında, korozyif çözücülerin, dierşik çözeltilerin, asit ve bazların süzülmesinde, sularda bulunan organik çözücülerin ayrılmasında ve HPLC' de kullanılan çözücülerin filtrasyonunda kullanılır. Bu filtreler 145 °C' ye kadar dayanıklıdır.

Polikarbonat Membran Filtreler: Gözenek çapı yaklaşık 0,4 µm olan bu filtreler, özellikte sularda ve yağlarda bulunan adsorbe edilebilir organik halojenürlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Poliamid Membran Filtreler: Hidrofilik özellikte olan ve genel olarak organik çözücülere karşı mekanik olarak dayanıklı olan bu filtreler gerilmeye karşı da dayanıklıdır. Sulu çözeltilerin ve organik çözücülerin filtrasyonu için uygun olup genellikle farmakolojide kullanılır.

Polisülfon Membran Filtreler: Polisülfon membran filtreler polimerik yapıda materyallerdir. Polisülfon membran filtrelerin mükemmel bir termal ve kimyasal kararlılığa ve yükseltgenme-indirgenmeye karşı dayanıklılığa sahip olması membran filtreler arasında tercih edilen bir materyal olmasını sağlar. Genellikle polisülfon membran filtreler ultrafiltrasyon su arıtılması sistemlerinde, gazların ayrılmasında ve elektro membran proseslerinde kullanılır [4, 9].

1.5. Membran Filtrelerin Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanımı

Membran filtreler kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Karatepe ve arkadaşları [10], eser düzeydeki bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesine yönelik bir çalışmada, selüloz nitrat membran filtre üzerinde bakır, demir, kurşun, kobalt ve krom iyonlarının tutunma şartlarını araştırmışlardır. Shima ve arkadaşları [11], içme suyu örneklerindeki Co(III)' ü, Co(III)-PAN kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde zenginleştirilmişlerdir. Oluşan kompleks, asit ile bozundurulmuş ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Eser düzeydeki Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)' un selüloz nitrat membran filtre üzerinde adsorpsiyonuna dayalı bir ayırma-zenginleştirme yöntemi, Divrikli ve arkadaşları [12] tarafından geliştirilmiştir. Yöntem içme suyu örneklerinde analit elementlerin tayinine başarı ile uygulanmıştır. Gu ve Zhou [13], içme suyu, nehir suyu ve yeraltı suyu örneklerindeki Fe(II)' yi, anyonik sürfaktan olarak dodesil sülfat kullanarak, Fe(II)-1,10-fenantrolin katyonik kompleksi oluşturarak membran filtre üzerinde toplamışlardır. İyon çifti yüklü filtre, 2-metoksi etanol ile çözülmüş ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Soylak ve arkadaşları [14], eser düzeydeki of Cu(II) and Pb(II) iyonlarını selüloz asetat membrane filtre üzerinde 1-2-pridazolo 2-naftol kompleksleri halinde adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar. Yöntemin optimisasyon basamağından sonra, gıda ve jeolojik örneklerde eser düzeyde bulunan bakır ve kurşunun tayinini geliştirdikleri yöntemi uyguladıktan sonra atomik absorpsiyon spektrometrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Su örneklerindeki Cu(II) tayini için, Cu(II), Cu(II)-N,N-diethyltiyokarbamat kompleksi oluşturarak çözünür membran filtre üzerinde toplanmıştır. Kompleks, membran filtre ile birlikte dimetil formamit çözeltisinde çözülerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [15].

Soylak ve arkadaşları [16] bir çalışmalarında şelatlaştırıcı olarak oksimi kullanarak bazı ağır metal iyonlarını selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplamışlardır. Filtreyi derişik HNO₃ ile çözdükten sonra tayin alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem içme suyu ve maden suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Kan ve arkadaşları [17], fosfat tayinini, rodamin 6G ile molibdofosfat şeklinde iyon çifti oluşturarak, bu iyon çiftini membran filtre üzerinde toplayıp zenginleştirilerek fotometrik olarak yapmışlardır. Soylak ve arkadaşları, şelatlaştırıcı olarak pH 8'de kalgamit kullanarak Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Pb(II)' u selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplamıştır. Filtreyi derişik HNO₃ ile çözdükten sonra tayin FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin içme suyu ve maden suyu örneklerine başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir [18].

Shida ve Tsujikawa [19], çevre örneklerindeki eser Ti(IV)' ün spektrofotometrik tayinini yapmışlardır. Bunun için titanyum, benzoinoksim kloroform çözeltisi ile özütlenmiş, organik faz ayrılarak sulu faz üzerine, tiron eklenerek çözelti tamponlanmıştır. EDTA ve zephiramin eklenerek, elde edilen çökelek membran filtre üzerinde toplanmıştır. Membran filtre ile yüklü çökelek, DMSO' da çözülerek titanyum tayini yapılmıştır. Soylak ve arkadaşları, çeşitli çevresel örneklerdeki eser düzeyde bulunan bakır, kobalt, kadmiyum, kurşun ve kromun selüloz nitrat membran filtre üzerinde zenginleştirilmesi ve ayrılması üzerine çalışmışlardır [20].

Taguchi ve arkadaşları, sularda bulunan kadmiyumu membran filtre ile zenginleştirerek elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir. Kompleks oluşumu için 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılmıştır. Yöntemde kadmiyumun PAN ile oluşturduğu kompleks 0,45 µm gözenek çaplı nitroselüloz membran filtre üzerinde adsorbe olmuştur. Yöntem ırmak ve deniz suyu örneklerine uygulanmıştır [21]. Soylak ve arkadaşları [22], doğal sulardaki eser düzeydeki Fe(III), Cu(II) and Pb(II) iyonlarının 1-(2-pridilazo) 2-naftol (PAN) şelatları halinde selüloz nitrat membran filtre üzereinde zenginleştirilmelerine yönelik bir yöntem geliştirmişlerdir.

Shimizu ve arkadaşları [23], Cu(II)' nin spektrometrik olarak tayini için geliştirdikleri yöntemde kompleksleştirici olarak, 5, 10, 15, 20-tetra fenil-21 H-23 H-porfin tetra sülfonik asit (TPPS) kullanmışlardır. Bu yöntemde 0,65 µm gözenek çaplı membran filtre üzerinde toplanan bakır TPPS şelatı, membran filtre perklorik asit ile çözüldükten sonra ve çözeltinin absorbansı 434 nm' de ölçülmüştür. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır. Amonyum prolidinditiyokarbamatın şelat yapıcı olarak kullanıldığı

çalışmada Narin ve Soylak [24], selüloz nitrat membran filtre üzerinde Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının şelatları halinde adsorpsiyonundan sonra filtreyi nitrik asitte çözmüşler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Yöntem su, sofr tuzu ve sediment örneklerine uygulanmıştır. Soylak ve Çay [25], Ag(I) ve Pb(II) iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde kantitatif adsorpsiyonu için optimun analitik şartları incelemişlerdir.

Shida ve Tsujikawa [19], Ti(V)' i 1–2-dihidroksibenzen–3–5-disülfonik asit ile suda çözünebilen şelatına dönüştürdükten sonra üzerinde topladıkları 0,8 µm gözenek çaplı polietersülfon membran filtre üzerinde zenginleştirmişlerdir. İdrarda eser düzeyde bulunan bazı ağır metal iyonları selüloz nitrat membran filtre üzerinde zenginleştirildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [26].

Pying ve arkadaşları [27], Cr(VI)' nın zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirmiştir. Yöntemde örneklerde bulunan Cr(VI)' nın salisilfloran ve tetradesilpridinyum klorür ile pH 6' da oluşturduğu şelatı selüloz nitrat membran filtreden süzerek filtreyi sülfürik asitte çözmüş ve 515 nm' de absorbans ölçümü yapılmışlardır. Yöntem içme suyu, ırmak suyu ve metal endüstrisi atık sularına uygulanmıştır. Hata ve arkadaşları sularda bulunan As tayini için arsenomolibdat ve tetrafenilfosfonyum iyonları şeklinde karışık selüloz ester membran filtre üzerinde toplayarak filtreyi tetrametil amonyum hidroksit ile çözmüştür. Matriks düzenleyici olarak zirkonilnitratın kullanıldığı yöntem çeşitli nehir ve deniz suyu örneklerine uygulanmış ve arsenik tayinini elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir [28].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi [5, 29]

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 Kirschhoff ve Bunsen (1860) bu çizgilerin güneş ışığının belli dalga boylarının absorplanmasından kaynaklandığını keşfetmişlerdir. Kirschhoff çalışmalarının sonunda bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını ispatlamıştır [5, 29].

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 (elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ETAAS) olarak gerçekleştirilir.

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı [5, 29]

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı analitik açıdan ilk olarak 1955 yılında Avustralya 'da çalışan Alan Walsh tarafından kullanılmıştır. Yine aynı yıl Hollandalı bilim adamları Alkemade ve Milatz AAS 'nin analitik uygulamaları ile ilgili çalışmaları yapmıştır [30].

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin 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 sinyali elektrik sinyaline dönüştüren, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [31].

1.6.2. Işın Kaynakları [5]

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve yüksek ısımalı 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. 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.

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.

1.6.3. Atomlaştırmalar [5]

Alevli Atomlaştırmalar: Çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapillerle yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte alevde 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.

Kesin sıcaklıklar yanıcı ve yükseltgen gazın oranına bağlıdır ve genellikle stokiyometrik oranlarda yüksektir [32]. 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 [33].

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 [34]. Alevde sisleştirilmesi zor olan viskoz sıvılarla kolayca çalışılabilir, katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

1.6.4. Monokromatörler [5]

Dedektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans 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.

1.6.5. Dedektörler [5]

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 kopararak anoda ulaşır. Bu şekilde oldukça fazla elektron anoda göç eder. Bu işlemin verimliliği uygulanan voltaj ile kontrol edilir [29].

1.6.6. Girişimler [48]

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.

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 [34].

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.

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.

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.

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.

Sürekli Işın Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi: AAS' de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, oyuk katot lambası (OKL) ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı yöntemidir. 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 absorbands bulunur.

Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi : Çift hat yöntemi, absorbandsın 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 absorbands, bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbands, analit atomlarının absorbandsı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbandslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbands, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbandır. İki absorbands ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbandsı verir.

Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi : Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbands ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbands ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbandsları toplamı, sonra da sadece zemin absorbandsı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbandsı 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 absorbanların farkı ölçülerek analite ait absorban değeri hesaplanır [35].

1.7. AAS' nin Performansı İle İlgili Terimler [5]

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır [36].

Tekrarlanabilirlik: Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma, bağlı standart sapma ve yüzde bağlı standart sapma olarak verilir [37].

Doğruluk: Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” ile aynı olmalıdır; ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamasıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir [38].

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Art arda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağlı standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir [39].

Duyarlılık: Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net % 1' lik absorpsiyonuna veya 0,0044' lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [40].

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanma verimi yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır. Geri kazanma verimi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak bulunan derişim}} \times 100$$

Gözlenebilme ve Tayin Sınırı: Genel olarak gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. “GS” ile gösterilir.

% 99,7 güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X), $X = 3S_{\text{kör}} / B$ eşitliği ile verilir. Burada, $S_{\text{kör}}$ deneme yapılan kör çözeltilerinin absorbans değerlerinin standart sapması, B ise, Yöntemde oluşturulan kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile gösterilir [36].

1.8. Alevli AAS' nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması

Alevli AAS 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, hem maliyetin artması hem de çalışılan her element için optimum lambda çalışma değerlerinin ayarlanması sırasında harcanan zaman yönünden, en önemli dezavantajdır. 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. Ayrıca viskozitesi yüksek çözücülerin analizi sırasında FAAS' de problemler ile karşılaşılır. 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.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Elementlerin Önemi [1-4]

Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır. Ağır metaller derişim 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 değeri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [5].

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. Örneğın; 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 [5].

“Eser Derişim” olarak kabul edilen değişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermektedir. 1940’ lardan önce, $\%10^{-1}$ - 10^{-2} , nadiren de $\% 10^{-3}$ eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’ lerde $\% 10^{-3}$ - 10^{-5} , 1965’ lerde ise $\% 10^{-6}$ - 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir [1-5].

Endüstriyel faaliyetlerin artması ve modern teknolojinin gelişmesiyle hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple, çevre kirliliği, elektronik sanayi gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların taylorlarının yapılması büyük bir önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan sağlığı üzerine etkileri eser element taylorlarını daha da önemli hale getirmiştir [1-3].

1.2. Zenginleştirme Yöntemleri [1-5]

Eser elementlerin aletsel taylorlerinde gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için eser element derişiminin taylor sınırının üzerinde olması gereklidir. Aksi durumlarda ise gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi güçtür. Bu gibi durumlarda ise zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır.

Eser analizlerde kullanılan zenginleştirme yöntemi ile taylor basamağında şu kolaylıklar sağlanabilir [1-4]. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin taylor kapasitesi artırılmış olur. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artırılır. Büyük numune miktarları ile çalışılabileceğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiğı için zemin girişimleri azalır. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Sonuçta doğruluk artar. Seçimlilik artar.

1.3. Membran Filtre Üzerinde Zenginleştirme [1-4]

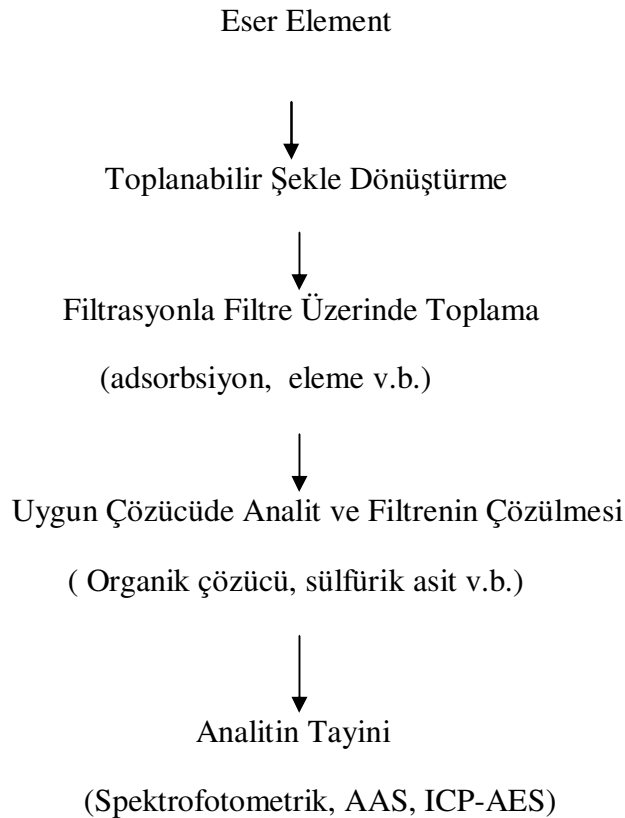
Bu teknikte analiti içeren çözelti geçirgen bir disk içinden süzülür. Eser tutucu disk olarak iyon değiştirici özellikte süzgeç kâğıtları ya da membranlar ile adsorban olarak gözenekli cam veya porselenler, polimerik maddeler veya ince partiküllü bir katı faz tabakası kullanılır. Diskler 4–90 milimetreye kadar farklı çaplarda olmakla birlikte en sık kullanılanı 45 mm çaplı olanlardır [1-3]. Disk kullanımı kolon, kartuş ve tüplerde karşılaşılan birçok problemi ortadan kaldırır. Burada dolgu maddesi olarak politetrafloretilen, mikrofiber gibi inert bir malzeme yerleştirilmiştir.

Membran filtre terimi gözenek çapı 0.1-5 μm olan mikro gözenekli filtreler için kullanılır. Membran filtreler çok ince olup yaklaşık 150 μm kalınlıkta ve % 80 gözenekliliktir. Bu filtreler sahip oldukları gözenekler sayesinde birim alanda yüksek sıvı ve gaz akışı sağlar. Ayrıca adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanına sahiptir. Gerilmeye karşı dayanıklı olan membran filtrelerden selülozik esaslı olanlar 130 °C' ye, naylon olanlar 180°C'ye kadar dayanıklıdır.

Eser elementler çözünebilir özellikte filtreler üzerinde biriktirilerek, ardından filtrenin az miktarda uygun bir çözücü ile çözülmesiyle zenginleştirilebilir. Filtrelerden süzme amaçlı kullanımlarının yanında adsorban olarak da yararlanılmaktadır. Adsorplanacak elementin elektriksel olarak nötr olan hidrofobik türlere dönüştürülmesi gerekir. İyonik türler filtre üzerinde zayıf bir şekilde alıkonurlar, fakat hidrofobik grup içeren karşı iyonların eklenmesiyle biriktirebilirler. Bu yöntem çözücü ekstraksiyonuna benzetmekle birlikte bazı avantajlara sahiptir. Yöntem basit, hızlı ve suda bulunabilecek birçok eser elementin tayinine uygulanabilir. Bu tekniğin başarılı bir uygulaması için filtre üzerinde biriktirmeyi etkileyen faktörlerin anlaşılması gerekir.

Süzme işlemi ile sudaki eser elementler, uygun şekle dönüştürülerek membran filtre üzerinde toplanabilirler [6]. Analit, membran filtre ile birlikte çözücünün küçük hacminde çözülür. Analitler, filtre üzerinde kuvvetli şekilde tutulursa, 100' den daha büyük zenginleştirme faktörüne ulaşılabilir. Zenginleştirilen analitler, uygun metotlar

ile tayin edilir (Şekil 1.1). Çökelek ile yüklü membran filtreler organik çözücüler ile çözülebilir.



Şekil 1.1. Membran Filtre Yardımıyla Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini [6]

Membran filtre üzerinde adsorblanacak türlerin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

1. Membran veya filtre adsorban karakterinde ise;

a. Analit bir ya da daha fazla hidrofobik grup içermelidir. Bu yüzden şelat yapıcı büyük organik molekül içeren metal şelatları filtre üzerinde daha kolay tutunurlar.

b. Elektriksel olarak nötr olmalıdır. Metal iyonlarının şelat yapıcı organik maddelerle oluşturdukları elektriksel olarak nötr kompleksleri böyle birikirler. İyonik türler filtre üzerinde zayıf bir şekilde tutulur fakat bunlar, hidrofobik iyon bileşimleri oluşturmak üzere uygun hidrofobisiteye sahip karşı iyonların eklenmesiyle tutulabilir hale getirilebilirler.

2. Membran iyon değiştirici karakterde ise analit iyonik karakterde olmalıdır. Ancak iyon değiştirmenin yanısıra mekanik tutunmadan da yararlanmak için kolon tekniklerinde olduğu gibi oluşturulan kompleksler için uygun pH sağlanarak, metal iyonuna göre daha büyük yapılı iyonlar elde edilebilir [4, 6].

Genellikle, filtrasyon amaçlı olarak selüloz nitrat membran filtreler kullanılır. Çünkü çoğu organik çözücüde rahatlıkla çözünür ve hidrofobik türler için daha büyük affiniteye sahiptir. Filtrelerin sorbsiyon kapasitesi, selüloz nitrat > polieter sülfon >> selüloz asetat (diasetat ve tri asetat) sırasında azalma gösterir. Filtreler, organik iyon çiftleri için sorbent olarak çok zayıftır ve analit çökelek şeklinde olmadıkça kullanılamaz. Gözenek çapı daha geniş filtrelerde, kantitatif toplanma daha az olmasına rağmen, toplanmanın etkinliğini, gözenek çapı çok az değiştirebilir. İyon çiftleri için, surfaktan iyonlar, iyonik metal kompleksleri arasındaki iyon çiftleri için ise, filtrelerin sorbsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları arasında yakın ilişki vardır.

Analitler için en uygun çözücü denenerek bulunmalıdır. Organik çözücüde filtrenin çözülmesi için bazı önlemler gereklidir. Organik çözücü, beherdeki filtre üzerine eklendiğinde, filtre beherin altına yapışır. Bu önlemek için çözücü, behere filtreden önce konulmalıdır. Böylece filtre, beher çalkalanırken çözücünün üzerine yerleşir. Selüloz nitrat filtrelerin çözülmesi için nitrik asit, dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve aseton sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca, selüloz nitrat filtrelerin çözülmesi için derişik sülfürik asit kullanılabilir. Ancak, çözme işleminden sonra karışım, derişik sülfürik asitin vizkozitesinden dolayı seyreltilmelidir. Çözülebilir filtreler ile zenginleştirmeyle duyarlılık 10–100 kat artırılabilir.

1.4. Membran Türleri [1-4, 7, 8]

Selüloz Nitrat Membran Filtreler: Genellikle 0,025–8 µm gözenek çapına sahip olan bu filtreler eser analizlerde kullanılmakta olup, ekstrakte edilebilir özelliktedir. 5–8 µm gözenek çaplı olanlar parçacık ölçüm yöntemlerinde, aerosol örnekleme, ön filtrasyon, viskoz ortamlardan hücrelerin ve mayaların ayrılmasına kullanılır. 0,6 µm ya da daha küçük gözenek çapına sahip olan selüloz nitrat membran filtreler, mikrobiyoloji

alışmalarında, sulu çözeltilerin filtrasyonunda, biyokimyasal çöktürme yöntemlerinde, virüslerin ayrılmasında ve moleküler biyoloji için ultra saf sıvıların üretilmesinde kullanılır. Bu filtreler %100 saf selüloz nitrattan üretilir. Hidrofilik özellik gösteren selüloz nitrat membran filtreler esnek yapıda olup çeşitli ebatlarda üretilmektedir.

Yuvarlak olan selüloz nitrat filtreler 0,1–5,0 µm çaplı parçacıkların ve hücrelerin de dâhil olduğu birçok laboratuvar çalışmasında kullanılmaktadır. Filtrasyon işleminden sonra tamamen filtre üzerinde biriken kalıntı, fiziksel geri kazanma ve mikroskopik inceleme için kolaylık sağlar.

Selüloz membran filtrelerin taşıyıcı kâğıt filtre destekli olan türleri de mevcuttur. Bu tip membran filtreler çoklu filtrasyon işleminin gerektiği farmakoloji ve kozmetik alanlarında kullanılır. Membran filtreye bağlı çok ince ve ultra saf filtre kâğıdı, uygulanan işlemler sırasında dayanıklılığı artırmaktadır [7, 8].

Rejenere Selüloz Membran Filtreler: Saf selülozdan üretilen bu hidrofilik özellikli filtreler mekaniksel açıdan çok dayanıklı oldukları gibi organik çözücülere karşı da oldukça dayanıklıdır. Hem sulu çözeltilerin hem de organik çözücülerin filtrasyonu için oldukça uygundur. Bu filtreler, organik çözücülerin ve fotoğraf verniklerinin saflaştırılmasında, enzim çalışmalarında ve toz ölçümlerinde kullanılır.

Selüloz Asetat Membran Filtreler: Düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olan selüloz asetat membran filtreler yüksek akış oranlarına sahip olup termal olarak yaklaşık 180 °C' ye kadar dayanıklıdır. Bu filtreler özellikle basınçlı süzme işlemleri için uygundur. Sıcak gazların, alkollü ya da yağmsı sıvıların, serum ve protein çözeltilerinin süzme işlemlerinde kullanılır. Analitik çalışmalarda sıcak gazlardan ve motor yağlarından artan kalıntıların tayininde kullanılır. Selüloz asetat membran filtreler özellikle amin ve imin grupları içeren protein esaslı bileşiklere karşı düşük bağlanma kapasitesine sahiptir.

Karışık Ester Membran Filtreler: Selüloz nitrat ve selüloz asetat karışımından oluşan bu filtrelerin gözenek çapları genellikle 0,2–3 µm aralığındadır. Özellikle analitik ve

mikrobiyolojik çalışmalarda kullanılır. Hidrofilik özellikte olan karışık ester membran filtreler 125 °C' ye kadar dayanıklıdır.

Politetrafloretillen (PTFE) Membran Filtreler: Bu filtreler kolay tutulabilmesi için polyester desteğe sahiptir. Kimyasal olarak kararlı ve hidrofobik özellik gösteren PTFE filtreler farmakoloji ve biyoteknolojide kullanılan gazların filtrasyonunda, buhar ve sıcak gazların saflaştırılmasında, korozyif çözücülerin, dierşik çözeltilerin, asit ve bazların süzülmesinde, sularda bulunan organik çözücülerin ayrılmasında ve HPLC' de kullanılan çözücülerin filtrasyonunda kullanılır. Bu filtreler 145 °C' ye kadar dayanıklıdır.

Polikarbonat Membran Filtreler: Gözenek çapı yaklaşık 0,4 µm olan bu filtreler, özellikte sularda ve yağlarda bulunan adsorbe edilebilir organik halojenürlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Poliamid Membran Filtreler: Hidrofilik özellikte olan ve genel olarak organik çözücülere karşı mekanik olarak dayanıklı olan bu filtreler gerilmeye karşı da dayanıklıdır. Sulu çözeltilerin ve organik çözücülerin filtrasyonu için uygun olup genellikle farmakolojide kullanılır.

Polisülfon Membran Filtreler: Polisülfon membran filtreler polimerik yapıda materyallerdir. Polisülfon membran filtrelerin mükemmel bir termal ve kimyasal kararlılığa ve yükseltgenme-indirgenmeye karşı dayanıklılığa sahip olması membran filtreler arasında tercih edilen bir materyal olmasını sağlar. Genellikle polisülfon membran filtreler ultrafiltrasyon su arıtılması sistemlerinde, gazların ayrılmasında ve elektro membran proseslerinde kullanılır [4, 9].

1.5. Membran Filtrelerin Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanımı

Membran filtreler kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Karatepe ve arkadaşları [10], eser düzeydeki bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesine yönelik bir çalışmada, selüloz nitrat membran filtre üzerinde bakır, demir, kurşun, kobalt ve krom iyonlarının tutunma şartlarını araştırmışlardır. Shima ve arkadaşları [11], içme suyu örneklerindeki Co(III)' ü, Co(III)-PAN kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde zenginleştirilmişlerdir. Oluşan kompleks, asit ile bozundurulmuş ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Eser düzeydeki Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)' un selüloz nitrat membran filtre üzerinde adsorpsiyonuna dayalı bir ayırma-zenginleştirme yöntemi, Divrikli ve arkadaşları [12] tarafından geliştirilmiştir. Yöntem içme suyu örneklerinde analit elementlerin tayinine başarı ile uygulanmıştır. Gu ve Zhou [13], içme suyu, nehir suyu ve yeraltı suyu örneklerindeki Fe(II)' yi, anyonik sürfaktan olarak dodesil sülfat kullanarak, Fe(II)-1,10-fenantrolin katyonik kompleksi oluşturarak membran filtre üzerinde toplamışlardır. İyon çifti yüklü filtre, 2-metoksi etanol ile çözülmüş ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Soylak ve arkadaşları [14], eser düzeydeki of Cu(II) and Pb(II) iyonlarını selüloz asetat membrane filtre üzerinde 1-2-pridazolo 2-naftol kompleksleri halinde adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar. Yöntemin optimisasyon basamağından sonra, gıda ve jeolojik örneklerde eser düzeyde bulunan bakır ve kurşunun tayinini geliştirdikleri yöntemi uyguladıktan sonra atomik absorpsiyon spektrometrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Su örneklerindeki Cu(II) tayini için, Cu(II), Cu(II)-N,N-diethyltiyokarbamat kompleksi oluşturarak çözünür membran filtre üzerinde toplanmıştır. Kompleks, membran filtre ile birlikte dimetil formamit çözeltisinde çözülerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [15].

Soylak ve arkadaşları [16] bir çalışmalarında şelatlaştırıcı olarak oksimi kullanarak bazı ağır metal iyonlarını selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplamışlardır. Filtreyi derişik HNO₃ ile çözdükten sonra tayin alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem içme suyu ve maden suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Kan ve arkadaşları [17], fosfat tayinini, rodamin 6G ile molibdofosfat şeklinde iyon çifti oluşturarak, bu iyon çiftini membran filtre üzerinde toplayıp zenginleştirilerek fotometrik olarak yapmışlardır. Soylak ve arkadaşları, şelatlaştırıcı olarak pH 8'de kalgamit kullanarak Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Pb(II)' u selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplamıştır. Filtreyi derişik HNO₃ ile çözdükten sonra tayin FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin içme suyu ve maden suyu örneklerine başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir [18].

Shida ve Tsujikawa [19], çevre örneklerindeki eser Ti(IV)' ün spektrofotometrik tayinini yapmışlardır. Bunun için titanyum, benzoinoksim kloroform çözeltisi ile özütlenmiş, organik faz ayrılarak sulu faz üzerine, tiron eklenerek çözelti tamponlanmıştır. EDTA ve zephiramin eklenerek, elde edilen çökelek membran filtre üzerinde toplanmıştır. Membran filtre ile yüklü çökelek, DMSO' da çözülerek titanyum tayini yapılmıştır. Soylak ve arkadaşları, çeşitli çevresel örneklerdeki eser düzeyde bulunan bakır, kobalt, kadmiyum, kurşun ve kromun selüloz nitrat membran filtre üzerinde zenginleştirilmesi ve ayrılması üzerine çalışmışlardır [20].

Taguchi ve arkadaşları, sularda bulunan kadmiyumu membran filtre ile zenginleştirerek elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir. Kompleks oluşumu için 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılmıştır. Yöntemde kadmiyumun PAN ile oluşturduğu kompleks 0,45 µm gözenek çaplı nitroselüloz membran filtre üzerinde adsorbe olmuştur. Yöntem ırmak ve deniz suyu örneklerine uygulanmıştır [21]. Soylak ve arkadaşları [22], doğal sulardaki eser düzeydeki Fe(III), Cu(II) and Pb(II) iyonlarının 1-(2-piridilazo) 2-naftol (PAN) şelatları halinde selüloz nitrat membran filtre üzereinde zenginleştirilmelerine yönelik bir yöntem geliştirmişlerdir.

Shimizu ve arkadaşları [23], Cu(II)' nin spektrometrik olarak tayini için geliştirdikleri yöntemde kompleksleştirici olarak, 5, 10, 15, 20-tetra fenil-21 H-23 H-porfin tetra sülfonik asit (TPPS) kullanmışlardır. Bu yöntemde 0,65 µm gözenek çaplı membran filtre üzerinde toplanan bakır TPPS şelatı, membran filtre perklorik asit ile çözüldükten sonra ve çözeltinin absorbansı 434 nm' de ölçülmüştür. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır. Amonyum prolidinditiyokarbamatın şelat yapıcı olarak kullanıldığı

çalışmada Narin ve Soylak [24], selüloz nitrat membran filtre üzerinde Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının şelatları halinde adsorpsiyonundan sonra filtreyi nitrik asitte çözmüşler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Yöntem su, sofr tuzu ve sediment örneklerine uygulanmıştır. Soylak ve Çay [25], Ag(I) ve Pb(II) iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde kantitatif adsorpsiyonu için optimun analitik şartları incelemişlerdir.

Shida ve Tsujikawa [19], Ti(V)' i 1–2-dihidroksibenzen–3–5-disülfonik asit ile suda çözünebilen şelatına dönüştürdükten sonra üzerinde topladıkları 0,8 µm gözenek çaplı polietersülfon membran filtre üzerinde zenginleştirmişlerdir. İdrarda eser düzeyde bulunan bazı ağır metal iyonları selüloz nitrat membran filtre üzerinde zenginleştirildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [26].

Pying ve arkadaşları [27], Cr(VI)' nın zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirmiştir. Yöntemde örneklerde bulunan Cr(VI)' nın salisilfloran ve tetradesilpridinyum klorür ile pH 6' da oluşturduğu şelatı selüloz nitrat membran filtreden süzerek filtreyi sülfürik asitte çözmüş ve 515 nm' de absorbans ölçümü yapılmışlardır. Yöntem içme suyu, ırmak suyu ve metal endüstrisi atık sularına uygulanmıştır. Hata ve arkadaşları sularda bulunan As tayini için arsenomolibdat ve tetrafenilfosfonyum iyonları şeklinde karışık selüloz ester membran filtre üzerinde toplayarak filtreyi tetrametil amonyum hidroksit ile çözmüştür. Matriks düzenleyici olarak zirkonilnitratın kullanıldığı yöntem çeşitli nehir ve deniz suyu örneklerine uygulanmış ve arsenik tayinini elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir [28].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi [5, 29]

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 Kirschhoff ve Bunsen (1860) bu çizgilerin güneş ışığının belli dalga boylarının absorplanmasından kaynaklandığını keşfetmişlerdir. Kirschhoff çalışmalarının sonunda bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını ispatlamıştır [5, 29].

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 (elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ETAAS) olarak gerçekleştirilir.

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı [5, 29]

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı analitik açıdan ilk olarak 1955 yılında Avustralya 'da çalışan Alan Walsh tarafından kullanılmıştır. Yine aynı yıl Hollandalı bilim adamları Alkemade ve Milatz AAS 'nin analitik uygulamaları ile ilgili çalışmaları yapmıştır [30].

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin 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 sinyali elektrik sinyaline dönüştüren, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [31].

1.6.2. Işın Kaynakları [5]

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve yüksek ısımalı 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. 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.

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.

1.6.3. Atomlaştırmalar [5]

Alevli Atomlaştırmalar: Çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapillerle yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte alevde 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.

Kesin sıcaklıklar yanıcı ve yükseltgen gazın oranına bağlıdır ve genellikle stokiyometrik oranlarda yüksektir [32]. 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 [33].

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 [34]. Alevde sisleştirilmesi zor olan viskoz sıvılarla kolayca çalışılabilir, katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

1.6.4. Monokromatörler [5]

Dedektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans 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.

1.6.5. Dedektörler [5]

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 kopararak anoda ulaşır. Bu şekilde oldukça fazla elektron anoda göç eder. Bu işlemin verimliliği uygulanan voltaj ile kontrol edilir [29].

1.6.6. Girişimler [48]

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.

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 [34].

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.

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.

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.

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.

Sürekli Işın Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi: AAS' de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, oyuk katot lambası (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 absorbands bulunur.

Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi : Çift hat yöntemi, absorbandsın 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 absorbands, bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbands, analit atomlarının absorbandsı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbandslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbands, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbandır. İki absorbands ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbandsı verir.

Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi : Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbands ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbands ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbandsları toplamı, sonra da sadece zemin absorbandsı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbandsı 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 absorbanların farkı ölçülerek analite ait absorban değeri hesaplanır [35].

1.7. AAS' nin Performansı İle İlgili Terimler [5]

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır [36].

Tekrarlanabilirlik: Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma, bağlı standart sapma ve yüzde bağlı standart sapma olarak verilir [37].

Doğruluk: Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” ile aynı olmalıdır; ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamasıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir [38].

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Art arda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağlı standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir [39].

Duyarlılık: Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net % 1' lik absorpsiyonuna veya 0,0044' lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [40].

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanma verimi yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır. Geri kazanma verimi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak bulunan derişim}} \times 100$$

Gözlenebilme ve Tayin Sınırı: Genel olarak gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. “GS” ile gösterilir.

% 99,7 güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X), $X = 3S_{\text{kör}} / B$ eşitliği ile verilir. Burada, $S_{\text{kör}}$ deneme yapılan kör çözeltilerinin absorbans değerlerinin standart sapması, B ise, Yöntemde oluşturulan kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile gösterilir [36].

1.8. Alevli AAS' nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması

Alevli AAS 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, hem maliyetin artması hem de çalışılan her element için optimum lambda çalışma değerlerinin ayarlanması sırasında harcanan zaman yönünden, en önemli dezavantajdır. 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. Ayrıca viskozitesi yüksek çözücülerin analizi sırasında FAAS' de problemler ile karşılaşılır. 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.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

Eser düzeydeki Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi bu iyonların 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) ile oluşturduğu komplekslerin selüloz nitrat membran filtre üzerinde adsorpsiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Selüloz nitrat membran filtre üzerinde analitlerin 5-Br-PADAP şelatlarının adsorpsiyonundan sonra, membran filtre 5.0 mL 3.0 M HNO₃ ile çözünerek analit derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem; su ve gübre örneklerindeki analit iyonlarının tayinlerine uygulanmıştır.

2.1. GEREÇ

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’ nde bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alev olarak hava / asetilen alevi kullanıldı. Aletsel değişkenler Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışılan Elementler İçin Aletsel Değişkenler.

Element	Çalışma Dalgaboyu (nm)	Lamba Akımı (mA)
Pb	283.3	13
Ni	232.0	23
Co	240.7	23

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0.1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ultra saf su kullanılmıştır. Saf su elde edilmesinde Milipore marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikro pipet: Deneysel çalışmalarda Nichiryo ve İsolab marka 10–100 µL 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

Etüv: Toplanan gerçek örneklerin, cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Tez çalışmasında kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler kullanılmadan önce deterjanla iyice yıkandı. Sonra saf su ile çalkalandı. Daha sonra %10 luk HNO₃ çözeltisi ile yıkandı. En son deiyonize sudan geçirilip kullanıldı.

Stok ve Ara Stok Çözelti: Kurşun, nikel ve kobalt tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun derişimlerde hazırlanmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin nitrat tuzlarından hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

50 mg/L Ara Stok Çözeltileri: Hazır 1000 mg/L' lik kurşun (II), nikel (II), ve kobalt (II) stok çözeltilerinden 5.0 mL alınarak 100 mL ye tamamlandı.

Standart çözeltiler: 1000 mg/l stok çözeltilerden deiyonize saf suyla seyreltme yaparak 6 adet çalışma standartları hazırlandı. Nikel ve kobalt için 0.5-5 mg/l arasında, kurşun için 1-10 mg/l arasında standart çözeltileri hazırlandı.

Tampon Çözeltiler: Aşağıda belirtilen tampon çözeltilerden 100 mL sulu ortamda hazırlamak için alınması gereken tampon bileşenlerinin miktarları:

pH 2.0 tamponu: Yoğunluğu 1.71g/mL olan % 85'lik o-H₃PO₄' den 245 µL ve NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3.118 g alınmıştır.

pH 3.0 tamponu: Yoğunluğu 1.71g/mL olan % 85'lik o-H₃PO₄' den 135 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3.118 g alınmıştır.

pH 4.0 tamponu: 15.4 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 57.6 mL 14.3 M CH_3COOH alınmıştır.

pH 5.0 tamponu: 15.4 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 8 mL 14.3 M CH_3COOH alınmıştır.

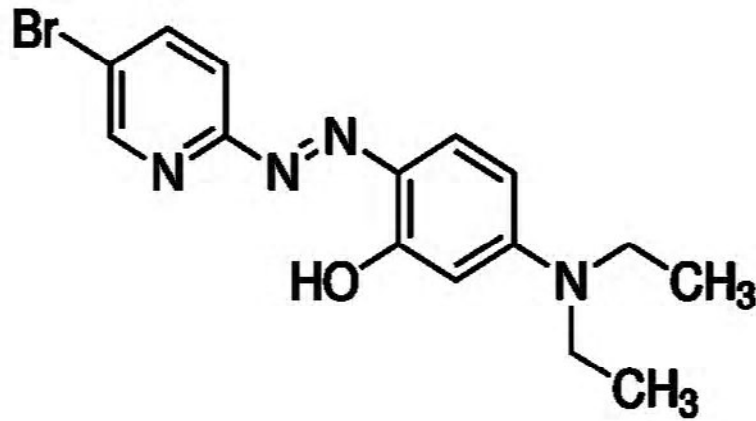
pH 6.0 tamponu: 21.09 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 7.61g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alınmıştır.

pH 6.5 fosfat tamponu: Uygun miktarlarda $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak alınmıştır.

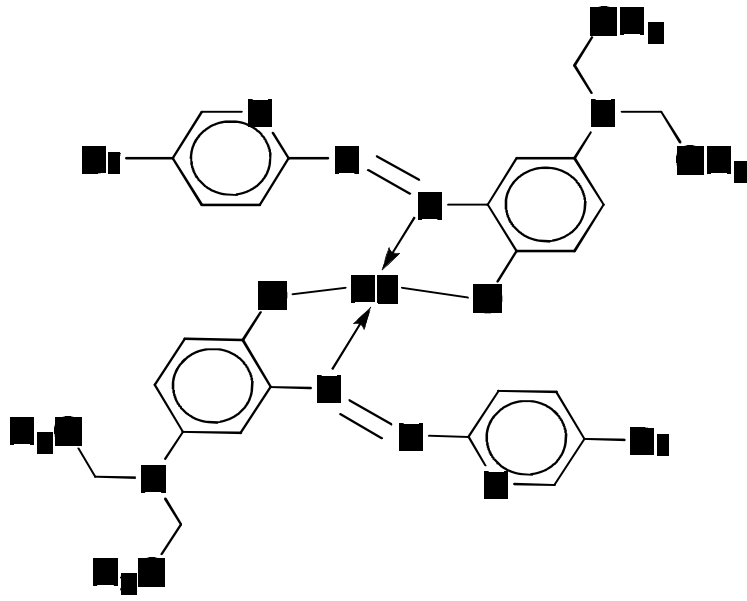
pH 7.0 fosfat tamponu: 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alınmıştır.

pH 7.5 fosfat tamponu: 1 M 50 mL $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hazırlandı ve üzerine 1M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edildi. pH metre yardımı ile çözeltinin pH' ı 7.5' e ayarlandı ve son hacim 100 mL' ye tamamlandı.

% 0.1' lik 5-Br-PADAP Çözeltisi: 0.1 gr 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (Aldrich, Almanya) tartıldı ve toplam hacim 100 mL olacak şekilde etanol içerisinde çözüldü. 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol ligantının kimyasal formülü Şekil 2.1' de, +2 değerlikli metaller ile oluşturduğu kompleks ise Şekil 2.2' de gösterilmiştir [41-44].



Şekil 2.1. 5-Br-PADAP Kimyasal formülü [42-45]



Şekil 2.2. +2 değerli metallerle oluşturduğu kompleks [42-45]

2.2. Membran Filtre Düzeneği

Çalışmada, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, nuçe erleni ile su trompundan meydana gelen süzme düzeneği kullanılmıştır (Şekil 2.3). Sartorius Stedium Biotech firmasından temin edilen gözenek boşluğu $0,45\ \mu\text{m}$ ve çapı $4.7\ \text{cm}$ olan selüloz nitrat membran filtre kullanılmıştır. Selüloz nitrat membran filtre iç çapı $4.0\ \text{cm}$ olan bu gözenekli disk üzerine disk yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra yerleştirildi. Membran filtre yerleştirilmiş süzme düzeneği $20\text{-}25\ \text{mL}$ saf su ile yıkanmıştır. Ardından süzme düzeneğinden geçirilecek olan model çözeltinin pH'ına göre ilgili pH tamponu süzme düzeneğinden geçirilmiştir.



Şekil 2.3. Süzme Düzeneği [3].

2.3. Yöntem

Analit iyonlarının gerçek örnek ortamından ayrılması, zenginleştirilmesi ve analizi için öncelikle model çözelti ortamında yöntemin optimizasyonu gerçekleştirildi. Bunun için 10 µg Pb(II), Ni(II), ve Co(II), içeren model çözeltilerin pH' ı 7.0'a fosfat tamponu kullanarak ayarlandı ve son hacim 25 mL' ye tamamlandı. Model çözelti ortamına kompleksleştirici olarak etanolde hazırlanmış % 0.1' lik 5-Br-PADAP çözeltisinden 2.0 mL eklendi ve kompleks oluşumu için yaklaşık olarak 5 dakika beklendi.

Hazırlanan her bir model çözelti, selüloz nitrat membran filtre içeren düzeneden 2.0 mL/dak. akış hızında geçirildikten sonra membran filtre süzme düzeneğinden çıkarılarak beher içerisine alındı. Beher içerisindeki membran filtre üzerine 1.0 mL derişik nitrik asit ilave edildi ve ısıtıcı tabla üzerinde çözüldü. Kalıntı saf su ile 5.0 mL' ye tamamlandı. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulandı. Son hacimdeki analit iyonlarının tayini alevli AAS ile gerçekleştirildi. Analit iyonları için hesaplanan teorik derişim ile AAS' de analiz sonucu bulunan derişim değerleri kullanılarak geri kazanma verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

3.1. Yöntemin Optimizasyonu

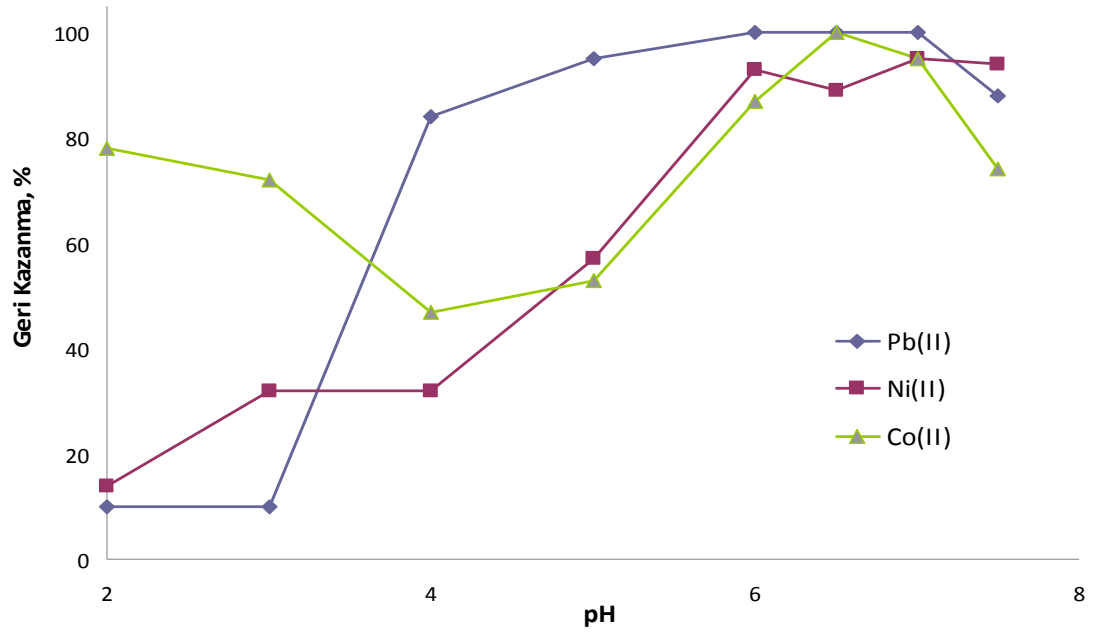
Bu çalışmada öncelikle, Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde maksimum adsorpsiyonun sağlanabilmesi için optimum pH belirlendi. Daha sonra analit iyonlarının geri kazanma verimini etkileyebilecek ligant miktarı, örnek çözeltisi akış hızı, örnek hacmi ve matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametreler incelendi ve optimize edildi.

3.1.1. pH Etkisi

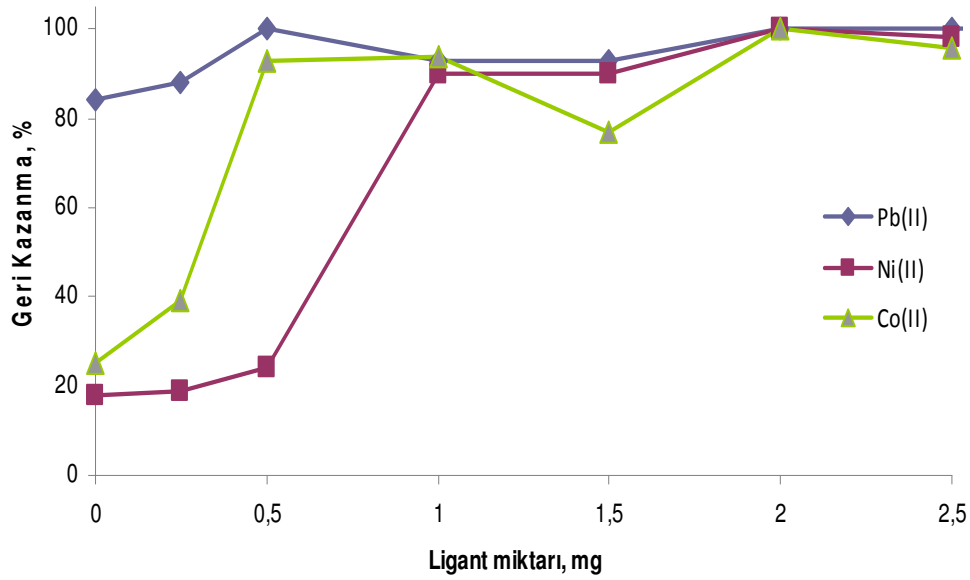
Çalışmada Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı pH aralığını belirlemek için pH taraması gerçekleştirildi. Tampon çözelti yardımıyla pH 2.0–7.5 aralığında hazırlanmış model çözeltilere Bölüm 2.3’ de belirtilen yöntem uygulandı ve analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Şekil 3.1’ de verilmiştir. Analitler pH 6.5 ve 7.0 da kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bundan sonraki yapılacak çalışmalar için ortamın pH’ sı fosfat tampon çözeltisi kullanılarak pH 7.0’ a ayarlanmıştır.

3.1.2. Ligant Miktarının Etkisi

Çalışmada metal iyonlarını kompleks hale getirmek için 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) ligant olarak kullanılmıştır. Optimum ligant miktarını belirlemek için hacmi 0-2.5 mL (0-2.5 mg) arasında değişen 5-Br-PADAP çözeltisi (% 0,1, w/v), pH’ ı 7.0’ a ayarlanmış model çözeltilere ilave edilmiştir. Ligant miktarı taraması sonuçları Şekil 3.2’ de verilmiştir. Kantitatif geri kazanma değerleri bütün analiler için 2.0-2.5 mg ligand miktarında elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda çözelti ortamına 2 mg (2 mL) 5-Br-PADAP ilave edilmiştir.



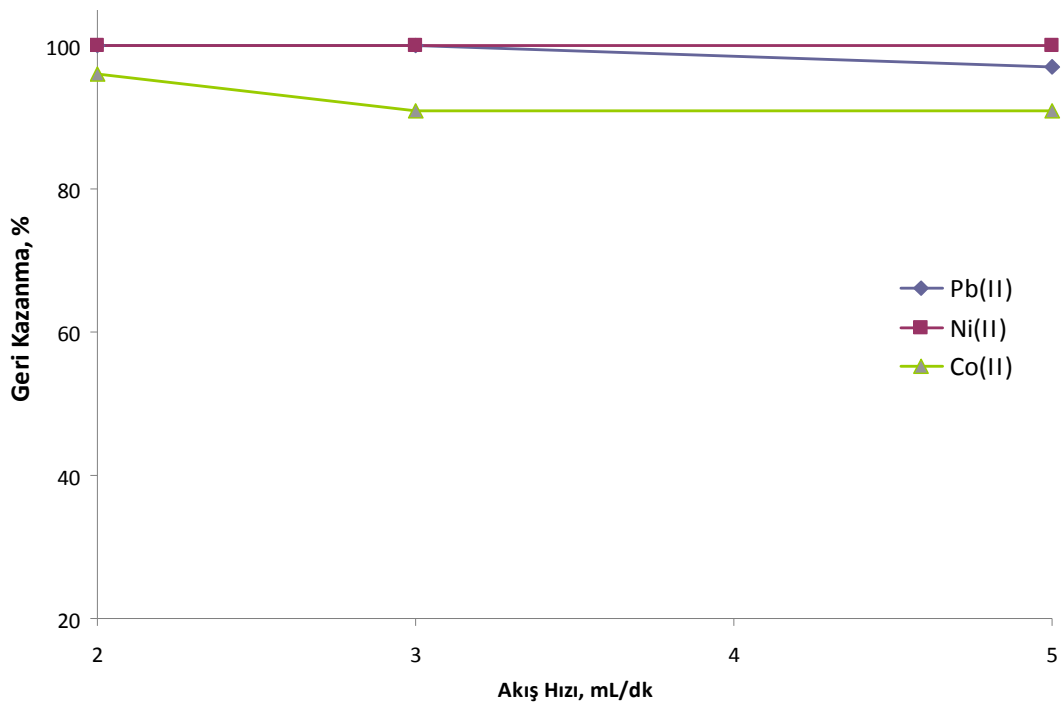
Şekil 3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanma Değerlerine pH' nın Etkisi (N=3).



Şekil 3.2. 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi (N=3).

3.1.3. Örnek Akış Hızının Etkisi

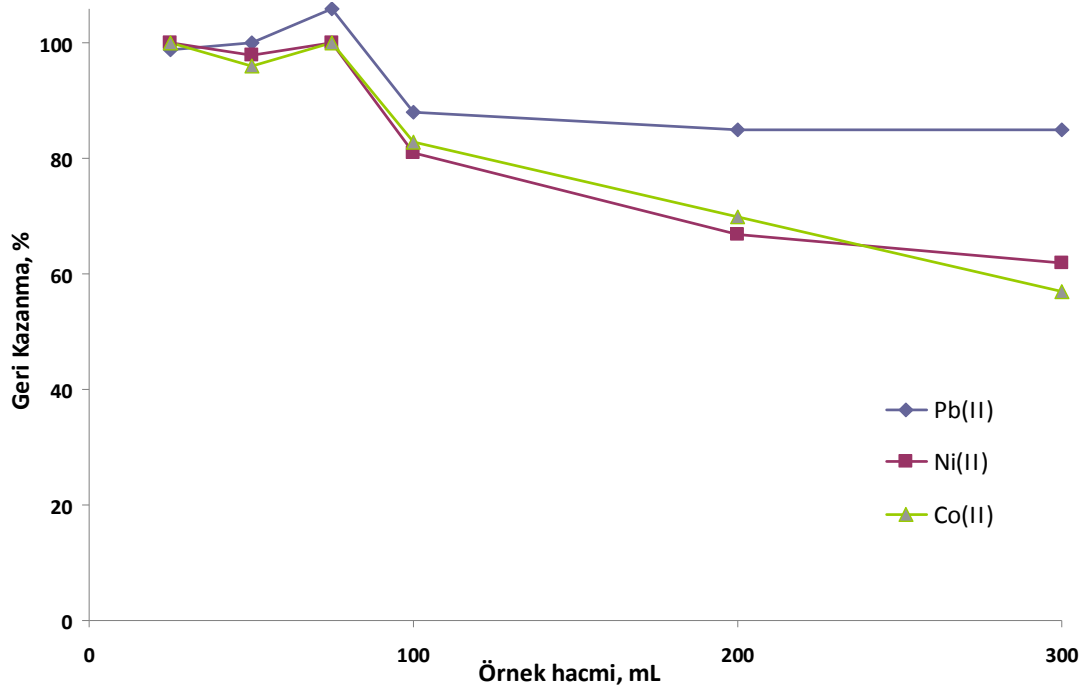
Model çözelti akış hızının, Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisini incelemek amacıyla, selüloz nitrat membran filtre üzerinden numune çözeltileri daha önce belirlenen optimum şartlarda (pH: 7.0, Ligant miktarı: 2.0 mg) su trompu yardımıyla 2-5 mL/dakika aralığında geçirildi. 2 mL/dk akış hızında tüm analit iyonları için elde edilen tüm geri kazanma değerleri kantitatifdir (Şekil 3.3). Çalışma boyunca model çözelti akış hızı 2mL/dk olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi (N=3).

3.1.4. Örnek Hacmi Etkisi

pH' ı 7.0' a ayarlanmış, 2.0 mg ligant içeren ve hacmi 25-300 mL arasında değişen model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. Sonuçlar Şekil 3.4' de verilmiştir. Tüm analit iyonlarının 75 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı, 75 mL' nin üstündeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmektedir. Zenginleştirme sonrası son hacim 5.0 mL olduğu için 15 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi (N=3).

3.1.5. Matris İyonlarının Etkisi

Gerçek örnek ortamında bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının, Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde adsorpsiyonu üzerine yaptıkları girişim etkileri incelendi. Sonuçlar Tablo 3.1’ de verilmiştir. İncelenen tüm matris iyonları için belirtilen derişimlerde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

3.1.6. Gözlenebilme Sınırı Çalışması

Optimum koşullar altında yöntemin gözlenebilme sınırının belirlenebilmesi için yöntem 10 paralel 75 mL kör çözeltisine uygulandı. Alevli AAS ile elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi (3s/b) ile gözlenebilme sınırı değerleri hesaplandı. Analit iyonları için bulunan gözlenebilme sınırı değerleri Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

Matriks iyonu	Eklenen Tuzu	Konsantrasyonu, mg L ⁻¹	Geri Kazanma, %R		
			Pb(II)	Ni(II)	Co(II)
Na ⁺	NO ₃ ⁻	10000	97±1	98±1	95±2
K ⁺	Cl ⁻	15000	97±0	100±2	96±2
Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	3000	97±0	102±0	95±4
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	750	98±1	96±0	100±0
Ni ²⁺	NO ₃ ⁻	25	95±1	-	96±0
Pb ²⁺	NO ₃ ⁻	25	-	102±2	96±4
Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	25	103±1	100±0	100±2
Co ²⁺	NO ₃ ⁻	25	95±1	98±2	-
Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	25	103±1	95±2	96±4
Cl ⁻	K ⁺	15000	100±1	100±2	96±6
SO ₄ ²⁻	Na ⁺	3000	100±1	98±1	98±4

Tablo 3.2. Analitler İçin Gözlenebilme Sınırı Değerleri

Analit	Gözlenebilme sınırı (µg/L)
Pb	15.6
Ni	19.5
Co	8.9

3.2. Gerçek Örneklerle Uygulamalar

3.2.1. Katı Örneklerin Çözünürleştirilmesi

GBW 07425 (GSS-11) Soil sertifikalı referans maddesinden 0.5 gram kullanıldı. Sertifikalı referans maddeyi çözebilmek için HCl/HNO₃ (18:6) asit karışımı (kral suyu) kullanıldı. Asit karışımı beher içerisindeki örneklerle ilave edildi. Örnekler 150 °C’ de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Örneklerin üzerine tekrar aynı miktarda kral suyu ilave edilip ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Çözünmeyen kısım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve süzüntü 25 mL ye deiyonize saf suyla tamamlanıp yöntemi uygulamaya hazır hale getirildi.

Kayseri’ de ticari olarak satılan gübre örneklerinden 1.0 gram beher içerisine tartıldı. Üzerine 30 mL saf su ilave edildi ve ultrasonik banyo yardımı ile çözüldü. Geliştirilen yöntem bu örneklerle uygulandı.

3.2.2. Gerçek Örneklerden Geri Kazanma Çalışmaları

Membran filtre yöntemin geçerliliğini belirlemek için çeşitli su ve gübre örneklerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapıldı. Çalışmalar üçer paralel olacak şekilde gerçekleştirildi.

Kayseri içme suyu ve Kayseri marketlerinde satılan maden suyu örneklerinden 50 mL alındı. Kayseri’ de ticari olarak satılan monopotasyum fosfat gübresi örneğinden ise 1.0 gram alındı ve saf suda çözüldü, hacmi 20 mL’ ye saf su ile seyreltildi.

Su ve gübre örneklerini içeren çözeltilere optimum şartlar altında 10.0 ve 20.0 µg Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarından ilave edildi ve geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.3’ de verilmiştir. Su örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışmalarında tüm analit iyonları kantitatif

olarak geri kazanılırken, monopotasyum fosfat gübresi için kurşun geri kazanılması % 80 'ler civarındadır.

Tablo 3.3. Su ve Gübre Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması (pH: 7.0, Ligant miktarı: 2.0 mg, Örnek çözelti akış hızı:2 mL/dk, N=3).

Analit	İçme Suyu			Maden Suyu		Monopotasyum fosfat gübresi	
	Eklenen, µg	Bulunan, µg	%R	Bulunan, µg	%R	Bulunan, µg	%R
Pb	0.0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	10.0	10.5±0.9	105	10.1±0.4	101	8.6±0.8	86
	20.0	20.8±2.5	104	20.0±0.7	100	16.2±0.8	81
Ni	0.0	GSA	-	GSA	-	3.4±0.6	-
	10.0	10.6±0.7	106	9.7±0.2	97	13.7±0.9	102
	20.0	19.8±1.1	99	20.8±0.9	104	23.5±0.5	100
Co	0.0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	10.0	10.7±0.4	107	9.7±0.8	97	10.1±0.3	101
	20.0	19.0±0.4	95	20.8±1.2	104	20.4±0.0	102

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

3.2.3. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Gelistirilen ayırma-zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem SPS- WW2 waste water atık su ve GBW 07425 (GSS-11) Soil toprak sertifikalı referans maddelerine uygulandı.

Bu amaçla SPS WW2 waste water sertifikalı referans maddesinden 5.0 mL alındı, hacmi 25 mL' ye saf su ile tamamlandı ve optimize edilen yöntem uygulandı. GBW 07425 (GSS-11) Soil sertifikalı referans maddesinden ise 0.5 gram alındı ve Bölüm 3.2.1' de anlatılan çözünürleştirme işlemi uygulandı. Çözünürleştirme işlemi sonrası elde edilen çözeltilere optimum şartlarda geliştirilen yöntem uygulandı. Çalışmanın sonuçları Tablo 3.4' de verilmiştir. Yöntemin uygulanması sonucu elde edilen değerler sertifikalı değerler ile uyumludur.

Tablo 3.4. Geliştirilen Yöntemin Sertifikalı Referans Maddelere Uygulanması (N: 5).

SPS-WW2 Waste water	Bulunan, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Sertifika Değeri, $\mu\text{g mL}^{-1}$	%R
Pb	0.48 $\pm$ 0.40	0.50 $\pm$ 0.003	96
Ni	5.02 $\pm$ 0.07	5.00 $\pm$ 0.03	100
Co	0.32 $\pm$ 0.02	0.30 $\pm$ 0.002	107
GBW 07425 (GSS-11) Soil	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	Sertifika Değeri, $\mu\text{g g}^{-1}$	%R
Pb	25.7 $\pm$ 0.9	24.7 $\pm$ 1.4	104
Ni	24.7 $\pm$ 1.3	25.4 $\pm$ 1.3	97
Co	11.0 $\pm$ 0.4	11.6 $\pm$ 0.4	95

Bağıl standart sapma değerleri tüm analitler için % 6.0' ın altındadır.

3.2.4. Su ve Gübre Analizleri

Yozgat Akdağmadeni ilçesinde bulunan maden işletmesinden alınan atık su örneğinin ve Kayseri Yamula barajı su örneğinin 50.0 mL' sine geliştirilen yöntem uygulandı. Alınan 50.0 mL su örneklerinin pH' sı 7,0' ye ayarlandı ve optimum şartlarda

geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacimdeki (5.0 mL) analit derişimleri AAS’de tayin edildi. Su örnekleri içerisindeki analit derişimleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Ticari olarak satılan Tablo 3.5’de verilen gübre örneklerinden ise 1.0 gram alındı ve saf suda çözöldü ve elde edilen çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacimdeki (5.0 mL) kurşun, nikel ve kobalt derişimleri AAS’ de tayin edildi. Sonuçlar Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Tablo 3.5. Su ve Gübre Örneklerinin Analit İçerikleri(N=3).

Örnek	Derişim		
	Pb	Ni	Co
Atık Su	GSA	28.0±0.00 µg/L	GSA
Baraj Suyu	GSA	GSA	GSA
Monoamonyum fosfat gübresi	Tayin edilemedi	4.6±0.00 µg/g	1.7±0.00 µg/g
Azot fosfor gübresi	Tayin edilemedi	3.3±0.6 µg/g	GSA

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

4. BÖLÜM

TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, su ve gübre örneklerinde eser düzeyde bulunan Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri için selüloz nitrat membran filtrenin adsorban olarak kullanıldığı bir yöntem geliştirilmiştir. Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol komplekslerinin selüloz nitrat membran filtre üzerinde adsorplanması sağlanmış ve adsorpsiyon sonrası alevli atomik absorpsiyon ile tayin yapabilmek için nitrat membran filtre nitrik asit ortamında çözülmüştür. Sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için yapılan deneylerde model çözelti ortamının pH' sı, ligant miktarı, model çözelti akış hızı, örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

İlk olarak Tampon çözelti yardımıyla pH 2.0–7.5 aralığında hazırlanmış model çözeltilere Bölüm 2.3' de belirtilen yöntem uygulandı ve analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Şekil 3.1' de verilmiştir. Analitler pH 6.5 ve 7.0 da kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bundan sonraki yapılacak çalışmalar için ortamın pH' sı fosfat tampon çözeltisi kullanılarak pH 7.0' a ayarlanmıştır.

Çalışmada metal iyonlarını kompleks hale getirmek için 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) ligant olarak kullanılmıştır. Optimum ligant miktarını belirlemek için hacmi 0-2.5 mL (0-2.5 mg) arasında değişen 5-Br-PADAP çözeltisi (% 0,1, w/v), pH' ı 7.0' a ayarlanmış model çözeltilere ilave edilmiştir. Ligant miktarı taraması sonuçları Şekil 3.2' de verilmiştir. Kantitatif geri kazanma değerleri bütün

analiler için 2.0-2.5 mg ligand miktarında elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda ortamına 2 mg (2 mL) 5-Br-PADAP ilave edilmiştir.

Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanma verimlerine örnek özetli akış hızının etkisini incelemek amacıyla, selüloz nitrat membran filtre üzerinden numune çözeltileri daha önce belirlenen optimum şartlarda su trompu yardımıyla 2-5 mL/dakika aralığında geçirildi. 2 mL/dk akış hızında tüm analit iyonları için elde edilen tüm geri kazanma değerleri kantitatifdir (Şekil 3.3). Çalışma boyunca model çözelti akış hızı 2mL/dk olarak ayarlanmıştır.

pH' ı 7.0' a ayarlanmış, 2.0 mg ligant içeren ve hacmi 25-300 mL arasında değişen model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. Sonuçlar Şekil 3.4' de verilmiştir. Tüm analit iyonlarının 75 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı, 75 mL' nin üstündeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmektedir. Zenginleştirme sonrası son hacim 5.0 mL olduğu için 15 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Tayin edilecek olan eser düzeydeki elementlerin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Bundan dolayı Pb(II), Ni(II)ve Co(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine matriks iyonlarının etkisi araştırıldı. Tablo 3.1' de görüldüğü gibi matriks iyonları için bulunan derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Analit iyonları için bulunan gözlenebilme sınırı değerleri; Pb(II): 15.6 $\mu\text{g/L}$, Ni(II): 19.5 $\mu\text{g/L}$ ve Co(II): 8.9 $\mu\text{g/L}$ şeklindedir (Tablo 3.2).

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için Kayseri içme suyuna, Kayseri marketlerinde satılan mineral su örneğine ve monopotasyum fosfat gübresine analit eklemesi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3' de verilmiştir. Su örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışmalarında tüm analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılırken, monopotasyum fosfat gübresine için kurşun geri kazanılması % 80 'ler civarındadır.

Geliştirilen bir ayırma-zenginleştirme metodunun doğruluğunu test etmenin diğer bir yoluda sertifikalı referans madde analizidir. Bu amaçla geliştirilen yöntem SPS- WW2 waste water atık su ve GBW 07425 (GSS-11) Soil toprak standart referans maddelerinin analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4’ de verilmiştir. Bulunan sonuçların standart referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumludur.

Yöntem Yozgat Akdağmadeni ilçesinde bulunan maden işletmesinin atık suyuna ve Kayseri Yamula barajı su örneğine uygulanmıştır. (Tablo 3.5). Yöntem Kayseri’ de ticari satılan olarak iki farklı gübre örneğine uygulandı (Tablo 3.5).

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan bakır Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Yöntem gerçek örneklere başarı ile uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Karatepe, A., 2006, Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
2. Mizuike, A., 1983, Enrichment techniques for inorganic trace analysis, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **319** (4): 415-417.
3. Çay, R.S., 2006, Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 67 s.
4. Yiğit, S., 2013, Membran Filtre Üzerinde Germanyumun Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
5. Aydın, A., 2010, Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri .
6. Goto, K., Taguchi, S., 1993, Use of Soluble Filters for Preconcentration of Trace Elements in Water, **Analytical Sciences**, 9: 1-7.
7. M-Tech Diagnostics Ltd., 2006, <http://www.m-techdiagnostics.ltd.uk/membrane-info.shtml>, London,.
8. Orange Scientific, 2006, <http://www.Orangesci.com/mfmembcn.htm>, Belçika,
9. Huang, H. L., Yang, S., 2005, Filtration characteristics of polysulfone membrane filters, **Aerosol Sciences**, **37** (10): 1198 – 1208.
10. Karatepe, A.U., Soylak, M., Elçi, L., 2002, Separation/Preconcentration of Cu(II), Fe(III), Pb(II), Co(II) and Cr(III) in Aqueous Samples on Cellulose Nitrate Membrane Filter and their Determination by Atomic Absorption Spectrometry, **Analytical Letters**, **35** (9): 1561-1574.
11. Shima, C., Nukatuka, I., Ohzeki, K., 1998, Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) in Tap Water and Beverages Using 2-(5-Bromo-2-

- pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl) amino] phenol after Preconcentration as the 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Complex, **Analytical Sciences**, **14** (2): 337-341,.
12. Divrikli, U., Kartal, A.A., Soylak, M., Elci, L., 2007, Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) Ions in Environmental Samples by Membrane Filtration prior to their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, **Journal of Hazardous Materials**, **145** (3): 459-464 .
 13. Gu, X., Zhou, T., 1996, Determination of Iron (II) in Water by a Spectrophotometric Method after Preconcentration on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, **Analytical Letters**, **29** (3): 463-476.
 14. Soylak, M., Unsal, Y.E., Kizil, N., Aydin, A., 2010, Utilization of Membrane Filtration for Preconcentration and Determination of Cu(II) and Pb(II) in Food, Water and Geological Samples by Atomic Absorption Spectrometry, **Food and Chemical Toxicology**, **48** (2): 517-521.
 15. Kan, M., 1991, Spectrophotometric Determination of Copper (II) Following Collection on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter as the N,N-Diethyldithiocarbamate Complex, **Analytical Sciences**, **7** (6): 913-917.
 16. Soylak, M., Narin, İ., Divrikli, Ü., Saraçoğlu, S., Elçi, L., Doğan, M., 2004, Preconcentration-Separation of Heavy Metal Ions in Environmental Samples by Membrane Filtration-Atomic Absorption Spectrometry Combination, **Analytical Letters** **37** (4): 767-780.
 17. Kan, M., Nasu, T., Taga, M., 1991, Fluorophotometric Determination of Phosphate After Collection on a Membrane Filter as Ion Pair of Molybdophosphate with Rhodamine 6G, **Analytical Sciences**, **7** (1): 87-91.
 18. Soylak, M., Divrikli, Ü., Elçi, L., Doğan, M., 2002, Preconcentration of Cr (III), Co (II), Cu (II), Fe (III) and Pb (II) as Calgamite Chelates on Cellulose Nitrate Membrane Filter Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, **Talanta**, **56** (3): 565-570.
 19. Shida, J., Tsujikawa, Y., 1994, Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Titanium (IV) in Environmental Samples after Preconcentration on a Membrane Filter, **Analytical Sciences**, **10** (5): 775-777.
 20. Soylak, M., Saracoglu, S., Divrikli, U., Elci, L., 2007, Membrane Filtration-Atomic Absorption Spectrometry Combination for Copper, Cobalt, Cadmium, Lead and

- Chromium in Environmental Samples, **Environmental Monitoring and Assessment**, **127** (1-3): 169-176.
21. Taguchi, S., Yamazaki, S., Yamamoto, A., Urayama, Y., Hata, N., Kasahara, I., Goto, K., 1988, Acid-Soluble Membrane Filter for the Pre-concentration and Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Levels of Cadmium in Water, **Analyst**, **113** (11): 1695-1698.
 22. Soylak, M., Erdoğan, N.D., Elçi, L., 2004, Membrane Filtration of Fe (III), Cu (II) and Pb (II) Ions as 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol (PAN) for Their Preconcentration and Atomic Absorption Determinations, **Journal of Chinese Chemical Society**, **51**, 703-706.
 23. Shimizu, T., Nukatsuka, I., Ohzeki, K., 1999, Extraction of Trace Amounts of Copper (II) on a Membrane Filter Using 5,10,15,20-Tetraphenyl-21 H, 23 H-porphinetetrasulfonic acid for the Determination by Solid-Phase Spectrometry, **Analytical Sciences**, **15** (2): 153-157.
 24. Narin, İ., Soylak, M., 2003, Enrichment and Determination of Nickel (II), Cadmium (II), Copper (II) and Lead (II) Ions in Natural Waters, Table salts, Tea and Urea samples as Pyrolidine dithiocarbamate Chelates by Membrane Filtration-Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination, **Analytica Chimica Acta**, **493** (2): 205-212.
 25. Soylak, M., Cay, R.S., 2007, Separation/preconcentration of Silver(I) and Lead(II) in Environmental Samples on Cellulose Nitrate Membrane Filter prior to their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, **Journal of Hazardous Materials**, **146** (1-2): 142-147.
 26. Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L., 2002, Chromium, Iron and Lead Determinations by Atomic Absorption Spectrometry in Urine after Enrichment on Cellulose Nitrate Membrane Filter System, **Trace Elements and Electrolytes**, **19** (4): 177-181.
 27. Piyong, G., Xuexin, G., Tianze, Z., 1996, New Separation Method for Chromium (VI) in Water by Collection of its Ternary Complex on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, **Analytica Chimica Acta**, **332**: 307-312.
 28. Hata, N., Yamada, H., Kasahara, I., 1999, Membrane Solubilization with tetramethyl ammonium hydroxide for the Preconcentration and Electrothermal Atomic

- Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Arsenic in Water, **Analyst**, **124** (1): 23-26.
29. Slavin, M., 1978, Atomic Absorption Spectroscopy, Elving, P.J., Winefordner J.D., John Wiley and Sons, New York.
 30. Cresser, M. S. , 1994, Flame Spectrometry in Enviromental Chemical Analysis, Cambridge.
 31. Willard Hobard, H., Merritt Lynnel L., Dean John A., Setle Frank A., 1988, Instrümental methods of Analysis.
 32. Yıldız A., Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe üniversitesi Yayını, Ankara, 191-193.
 33. Mercimek, B., 2009, Suda Eser Miktarda Bulunan Bazı Metal İyonlarının Biyopolimerik Sorbant Kullanılarak Önderiştirilmesi Spektrometrik Metodlarla Tayini, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
 34. Cantle, J.F, 1982, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Science Publishing Company.
 35. Tuzen M., Saygı K.O., 2007, 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** (1): 424-429.
 36. Nişli, G., Ertaş, F.N., 2001, Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir.
 37. Kuñç, S., 1980, AAS ile P Etmenleri ve Spektral Girişim, Doçentlik Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Adana.
 38. Tuñçeli A., 1998, Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
 39. Townshend, A., 1998, Trends and developments in on-line preconcentration, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir.
 40. Kılınç, E., Köseoğlu, F., 1991, Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara.
 41. Ueno, K., Imamura, T., Cheng, K.L., 2000, Handbook of Organic Analytical Reagents, 2. Baskı.
 42. Marczenko, Z., 1986, Separation And Spectrophotometric Determination Of Elements Wiley, Chichester.

43. Sandell, E.B., Onishi H., 1978, Photometric Determination of Traces of Metals, General Aspects John Wiley, New York.
44. Taher, M.A., 2002, Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts Of Cobalt after Separation and Preconcentration with Use Of 5-Br-PADAP, **Analytical Letters**, **35** (11): 1863-1874.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Recep ALTIN

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 28/11/1985, Kayseri

Medeni Durumu: Bekar

Tel: +90 5327082598

email: rcpaltin38@hotmail.com

Yazışma Adresi: Erciyes evler Mah. Şehit Yüzbaşı Mehmet Çetinkaya Sok. Osmanlı Sitesi A Blok No:14 Kocasinan/Kayseri

EĞİTİM

DERECE	KURUM	MEZUNİYET TARİHİ
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya	2009
Lise	Sema Yazar Anadolu Lisesi	2004

YABANCI DİL

İngilizce, Orta Düzey

PROJELER

Tez Projesi, Yüksek Lisans, FYL-2012-4113, Araştırmacı, Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Zenginleştirildikten Sonra Alevli AAS ile Tayinleri (FYL-2012-4113)

YAYINLAR

1. M. Soylak, R. Altın, Determination of Palladium in Anodic Slime and Waste Waters by Flame AAS after Preconcentration-Separation, *Fresenius Environmental Bulletin* (Baskıda-2013).
2. M. Soylak, R. Altın, Palladyum'un Tulyum(III) Hidroksit İle Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi, *II. Eser Analiz Çalıştayı*, 127, Trabzon (2012).
3. M. Soylak, R. Altın, A. Duran, Selulöz Asetat Membran Filtre Üzerinde Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, *VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, 53, Hatay (2012).

4. M. Soylak, R. Altın, Pb(II), Cu(II) Ve Co(II) İyonlarının Membran Filtre Üzerinde Zenginleştirilmesi, P-154, 181, Uluslararası Katılımlı XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur (2013).