

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE BAZI METALLERİN TAYİNLERİ
ÖNCESİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Proje No
FBY-10-3027

Proje Türü
Tez Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü
Adı Soyadı
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Birimi/Bölümü
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Nebiye KIZIL

Birimi/Bölümü
Sağlık Bilimleri Enstitüsü

03-2010
KAYSERİ

T.C

**ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE
BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE
ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Nebiye KIZIL**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2010
KAYSERİ**

**ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE
BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE
ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Nebiye KIZIL**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2010
KAYSERİ**

II

Prof.Dr.Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Nebiye KIZIL** tarafından hazırlanan **"Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

16/ 09 / 2010

JÜRİ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN

Üye : Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30.9.2010 tarih ve 483 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

4.10.2010

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Saim ÖZDAMAR



TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen danışman hocam; Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince tüm bilgi ve birikimlerini ve laboratuvar olanaklarını bana açan, Sayın Hocam; Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim NARİN’e ve Yrd. Doç. Dr. Beril ANILANMERT’e teşekkür ederim.

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi (FBY–10–1037) başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında destekleriyle yanımda olan, Arş. Gör. Serkan ŞAHAN’a, Arş. Gör. Vedat YILMAZ’a, Uzman Kimyager Ali DURAN’a; çalışma arkadaşlarım Yunus Emre ÜNSAL, Arş. Gör. Erkan YILMAZ, Şule TURAN, Ayşe AYDIN, Zeynep CİHAN, Duygu HASERCAN ve İpek MURAT’a teşekkür ederim.

Çevirilerimde yardımcı olan, Erciyes Üniversitesi Yabancı Diller Yüksek Okulu İngilizce Okutmanı Özer ÖZKANTAR’a teşekkür ederim.

Manevi desteklerini benden esirgemeyen Sayın Müdürüm Erdal ÇINAR’a teşekkür ederim.

Hayatımın her basamağında yanımda olan ve her koşulda bana verdikleri destek için aileme sonsuz teşekkür ederim.

ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE BAZI METALLERİN TAYİNLERİ ÖNCESİ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, demir(III), kobalt(II), mangan(II), kurşun(II), bakır(II), nikel(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri öncesi neodimyum(III) hidroksit ($\text{Nd}(\text{OH})_3$) ile birlikte çöktürölmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi sunulmuştur. Analitler için kantitatif geri kazanma değeri için, reaktif miktarları, örnek hacmi, çökelek oluşum süresi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır. Analitler için gözlenebilme sınırı değeri 0.8–3.1 $\mu\text{g/L}$ aralığındadır. Ortalama geri kazanma değeri genelde %95–105 aralığındadır. Geliştirilen yöntem iki tane referans standart maddenin (TMDA 54. 4 ekleme yapılmış göl suyu, 1570 a Spinach leaves), doğal ve atık su örnekleri, bazı gıda ve şifalı bitki örneklerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Birlikte çöktürme, Eser metaller, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

PRECONCENTRATION BY COPRECIPITATION OF SOME METAL IONS BEFORE THEIR DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

ABSTRACT

In this work, a separation-preconcentration procedure based on the neodymium(III) hydroxide ($\text{Nd}(\text{OH})_3$) coprecipitation of iron(III), cobalt(II), manganese(II), lead(II), copper(II), nickel(II) and cadmium(II) ions is presented prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. The analytical parameters including reagent amounts, sample volume standing time etc. were optimised for quantitative recoveries for analytes. The influences of the matrix ions were also examined. The detection limit for analytes were in the range of 0.8-3.1 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries were generally in the range of 95- 105%. The presented procedure was applied to two reference standard materials (TMDA 54.4 fortified lake water, 1570 a Spinach leaves), natural and waste water samples and some food, herbal plants samples.

Keywords: Coprecipitation, Trace metals, Atomic Absorption Spectrometry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇ KAPAK	I
KABUL VE ONAY SAYFASI	II
TEŞEKKÜR	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	I
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ...4	
2.2. AĞIR METALLERİN ETKİLERİ.....	9
2.2.1. Kurşun(Pb).....	10
2.2.2. Kadmiyum(Cd).....	12
2.2.3. Bakır (Cu).....	12
2.2.3. Nikel (Ni).....	14
2.2.4. Demir (Fe).....	15
2.2.5. Kobalt (Co).....	16
2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	17
2.3.1. Özütleme.....	18
2.3.2. İyon Değişirme.....	19
2.3.3. Elektrolitik Biriktirme	19

2.3.4. Uçurma.....	19
2.3.5. Katı Faz Özütlemesi.....	19
2.4. ÇÖKTÜRME VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME.....	20
2.4.1. Birlikte Çöktürme Teknikleri.....	26
2.4.2. Birlikte Çöktürme İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	27
2.5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	32
2.5.1. Boltzmann Eşitliği.....	33
2.5.2 Beer-Lambert Kuralı.....	34
2.5.3. Işık Kaynakları.....	34
2.5.4. Atomlaştırmacılar.....	36
2.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi	38
2.5.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini	41
2.5.7. Alevli Atomlaştırmacılar.....	36
2.5.8. Elektrotermal Atomlaştırmacılar.....	38
2.5.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi	38
2.5.9.1. Kimyasal Girişimler.....	39
2.5.9.2. Spektral Girişimler.....	40
2.5.9.3. Zemin Girişimi.....	41
2.5.10. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini	41
2.5.10.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi.....	41
2.5.10.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	41
2.6. METOTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI	
ANALİTİK TERİMLER.....	42
2.6.1. Doğruluk.....	42
2.6.2. Tekrarlanabilirlik.....	42
2.6.3. Duyarlılık.....	42
2.6.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD).....	42
2.6.3. Tayin Sınırı (LOQ).....	42
3.GEREÇ VE YÖNTEM.....	45
3.1. GEREÇ.....	45
3.1.1. Kullanılan Aletler.....	44
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı.....	45
3.2. YÖNTEM.....	45
3.2.1. Eser Elementlerin Neodimyum(III) İle Birlikte Çöktürülmesi.....	45
3.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu	46
3.2.3. Alevli Aas İle Elementlerin Doğrudan Tayinine Neodimyum Derişiminin Etkisi	

3.2.4. pH Etkisi.....	46
3.2.5. Neodimyum(II) Miktarının Etkisi.....	47
3.2.6. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	47
3.2.7. Santrifüjleme Süresinin Etkisi.....	47
3.2.8. Matris iyonlarının Etkisi.....	47
3.2.9. Örnek Hacminin Etkisi.....	48
3.2.10. Gözlenebilme Sınırı.....	49
3.2.11. Çeşme suyu ve Menengiç Otu Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması	49
3.2.12. Geliştirilen Yöntemin Doğruluğunu Belirlemek İçin Standart Referans Madde Analizi Yapılması.....	49
3.2.13. Çeşitli Su ve Gıda Örneklerine Yöntemin uygulanması.....	49
4. BULGULAR.....	50
4.1. ALEVLİ AAS İLE ELEMENTLERİN DOĞRUDAN TAYİNİNE NEODİMYUM(III) DERİŞİMİNİN ETKİSİ.....	50
4.2. ANALİTLERİN NEODİMYUM (III) İLE BİRLİKTE ÇÖKMESİNDE pH'nın ETKİSİ.....	50
4.3. NEODİMYUM (III) MİKTARININ GERİ KAZANMAYA ETKİSİ..	51
4.4. ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ.....	52
4.5. SANTRİFÜJLEME SÜRESİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ..	52
4.6. MATRİKS İYONLARI ETKİSİ.....	53
4.7. ÖRNEK HACMİNİ ETKİSİ.....	54
4.8. GÖZLENİLEBİLME SINIRI.....	55
4.9. ÇEŞME SUYUNA VE MENENGİÇ OTUNA EKLEME YÖNTEMİ..	56
4.10. STANDART REFERANS MADDELERİNE YÖNTEMİN UYGULANIŞI	57
4.11. ÇEŞİTLİ SU VE ŞİFALI BİTKİ ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANIŞI	59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	60
6. KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	
EKLER	

TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1.Gıdalarda Bulunabilecek Miktar ve Vücut Ağırlığı Başına Alınabilecek Miktarlar. .7	
Tablo 2.2. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri.....9	
Tablo 2.3. Çökeleklerin Saflığına Birlikte Çöktürme Şartlarına Göre Etkili Olan Birlikte Çökelme Mekanizmaları.....22	
Tablo 2.4.Birlikte Çöktürme ve Etkisini Azaltma Metotları.....23	
Tablo 2.5. İnorganik Analitler İçin İnorganik Çöktürücüler.....24	
Tablo 2.6. Hidroksit Tipi Çökelekler.....24	
Tablo 2.7.Sülfür Tipi Toplayıcı Çökelekler.....25	
Tablo 2.8. Organik Toplayıcı Çökelekler.....26	
Tablo 2.9.Yaygın Olarak Kullanılan Alevin Özellikleri38	
Tablo 3.1.Alevli AAS İçin Aleltsel Değişkenler44	
Tablo 3.2.AAS için Hazırlanan Standartlar45	
Tablo 4.1.Analitlerin doğrudan tayininde neodimyum(III) miktarının etkisi.....51	
Tablo 4.2. Çökelek Oluşum Süresinin Geri Kazanıma Etkisi.....53	
Tablo 4.3.Santrifüj Süresinin Geri Kazanıma Etkisi.....53	
Tablo 4.4. Matris İyonlarının Geri Kazanmaya Etkisi.....54	
Tablo.4.5. Gözlenebilme Sınır Değerleri.....55	
Tablo.4.6. Menengiç Otuna Ve Çeşme Suyuna Ekleme.....56	
Tablo 4.7. TMDA 54.4 Göl suyu standart referans madde analizi.....58	
Tablo 4.8. NIST 1570a Ispanak Yaprağı standart madde analizi.....59	
Tablo 4.9. Yöntemin Su ve Gıda Örneklerine Uygulanması (N=6).....59	
Şekil 2.1.Hayat İçin Gerekli Elementlerin Konsantrasyonu İle Sağlık Arasındaki İlişki.....7	
Şekil 2.2. Hayat İçin Gerekli Olmayan Elementlerin Konsantrasyonu İle Sağlık Arasındaki ilişki 7	
Şekil 2.3.Eser elementlerin etkileri.....10	

Şekil 2.4.	Filtre Yardımıyla Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini.....	14
Şekil 2.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Şeması.....	32
Şekil 2.6.	Tipik Bir Dalga Boyu Seçici Çıkışı.....	35
Şekil 2.7.	Alevde Atomlaşma Basamakları ve Alevdeki Diğer Olaylar	37
Şekil 4.1.	Geri Kazanma Değerlerine pH'nın Etkisi.....	51
Şekil 4.2.	Tayin Edilen Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Bakır(II) Miktarının Etkisi	52
Şekil 4.3.	Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi.....	56

KISALTMALAR

λ	: Dalga Boyu
ν	: Frekans
C	: Işık Hızı
ν_0	: Eşik Frekansı
Φ	: Gerekli Minimum Enerji
ϵ	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
A	: Absorbans
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP- MS	: İndüksiyon Eşlemeli Plazma- Kütle Spektrometresi
UV- VIS	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektroskopisi
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
T	: Geçirgenlik
B	: Işın Yolu
E_j	: Uyarılma Enerjisi
K	: Boltzman Sabiti
Ppm	: Milyonda Bir Kısım (mg/L)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
p	: Periyot
a	: Kırılma İndisi
h	: Planck Sabiti
W	: İş fonksiyonu
P*	: Uyarılmış İstatistik Ağırlık
P₀	: Temel Düzeyin İstatistik Ağırlık
I₀	: Ortama Gelen Işık Şiddeti
I	: Ortamdan Çıkan Işık Şiddeti

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kimyasal analiz, bir örnekteki bileşenlerin tanımlanması veya bu bileşenlerin miktarlarının bulunması işlemleri olarak tanımlanabilir. Bu analiz türlerinden birincisi yani bileşenlerin tanımlanması, nitel (kalitatif) analiz, ikincisi ise bileşenlerin miktarlarının bulunması nicel (kantitatif) analiz olarak adlandırılır. Kimyasal analiz, klasik ve enstrümental analiz olarak ikiye ayrılır. Klasik analiz, yalnız kimyasal maddeler, terazi, kalibre edilmiş cam malzemeler ve ısıtıcılar gibi genel laboratuvar gereçleri ile yapılacak analitik yöntemleri kapsar. Enstrümental analizde ise, bu gereçlerin yanında birde analitik cihazlar kullanılır. Analitik cihazlar, analiz maddesinin fiziksel veya kimyasal bir özelliğini ölçen aletlerdir. Enstrümental analiz ölçülen özelliğe göre; spektral yöntemler, elektroanalitik yöntemler ve ayırma yöntemleri olarak adlandırılan üç kategoriye ayrılabilir. Spektral analiz yöntemleri, ışımının örnek tarafından absorblanan, yayılan veya saçılan miktarının ölçülmesine dayanır.

Endüstrinin ilerlemesiyle canlıların yaşamını sürdürdüğü tabiat gidererek kirlenmektedir. Teknolojinin gelişimi su, toprak ve havanın kirlenmesine sebep olarak ekolojik dengeyi bozmuş ve beraberinde bir takım sorunlar getirmiştir. Bu sorunlar ekolojik çevrede yaşayan canlıların sağlığını tehdit ederek gelecek kuşakları da etkileyecek duruma gelmektedir. Çevre sorunlarının temelinde su, toprak ve havadan en az birinin kirlenmesi yatmaktadır. Spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur. Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için genel bir terimdir. Eskiden etkileşimlerle ilgilenilirdi; ancak, bugün için spektroskopinin kapsamı madde ve diğer enerji türleri arasındaki etkileşimleri de içerecek şekilde genişletilmiştir. Örnekler arasında ses dalgaları, iyon ve elektron gibi parçacıkların oluşturduğu elementleri sayabiliriz. Spektroskopik yöntemlerin mantığının daha iyi anlaşılabilmesi için elektromanyetik ışımının özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımayla kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler, spektroskopinin temelini oluşturur.

Eser element terimi, mg/L ya da µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, bulundukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler.

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente, değişen birçok problem vardır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır.

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir. Eser metal iyonları için kullanılan ayırma-önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda misel sistem ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır.

Eser elementlerin ön deriştirilmesi amacıyla ayrıca çöktürme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çöktürme teknikleri, eser elementin ayrılması için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Eser elementin derişiminin çok düşük olması doğrudan çöktürülerek ayırmaya olanak vermez. Bu nedenle eser elementlerin zenginleştirilmesinde çöktürme esasına dayanan, fakat daha farklı bir yola başvurulmuştur. Bu yöntemle bir çökelek oluşumu sırasında, çözeltide bulunan yabancı iyonların ana çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları esas alınır ve bu esasa dayalı olarak geliştirilmiş olan zenginleştirme yöntemine “birlikte çöktürme yöntemi” denir.

Birlikte çöktürmede, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak istenilen eser elementler çözeltiden bu çökelek üzerine toplanılır. Çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumlarında her iki halde de grup seklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması; karışık kristal oluşumu, hapsedme ve adsorpsiyon olayları ile açıklanır. Birlikte çöktürme yönteminde kullanılan inorganik toplayıcılar çoğunlukla hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler ve bazı şelat kompleksleridir.

Bu çalışmada bazı eser elementlerin neodimyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesi incelendi. Toplayıcı çökelek üzerinde biriken analit iyonları santrifüjlenerek çöktürüldü ve oluşan çökelek dekantasyon ile çözeltiden ayrıldı. Sonra çökelek derişik HNO_3 ile çözülmesi sonucu geri kazanıldı. Bu çözeltideki analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Reaktif miktarları, çözelti hacmi, matriks etkileri gibi çeşitli analitik parametreler incelendi. Kantitatif tayin için % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Elde edilen bulgular

çerçevesinde doğal su örnekleri, gıda örneklerinde demir(III), kurşun(II), kadmiyum(II), bakır(II), kobalt(II), mangan(II) ve nikel(II) iyonları zenginleştirilerek tayin edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser elementler topraktaki ve litosferdeki dağılımı “binde bir” mertebesinde “milyonda bir” mertebesine kadar değişiklikler gösteren elementlerdir. Canlıların, eser elementlere az miktarlarda ihtiyaç duymaları bir rastlantı değildir. Aslında bu elementlerin çoğu zehirli madde sınıfına girer ve bir ortamda ancak çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. Bir eser elementin, topraktaki ya da sudaki formu onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Buna en iyi örnek krom ve civadır. Krom elementinin en zehirli bileşikleri +6 değerlikle yaptıkları bileşiklerdir. Bakır, çinko gibi ağır metallerin, iyon hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki konsantrasyonları belirler (1).

Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Metaller enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Eser elementler proteinler ve nükleik asitlerin sentezinde de görev alırlar. Eser elementler canlı organizmalar için oldukça önemlidir. Yaklaşık 50'ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir ve bu miktar ise yaklaşık olarak 10 grama kadar çıkabilmektedir. Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmaktadır (1).

Eser elementlerin sınıflandırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve üç kategoriye ayrılmıştır. Asıl eser elementler: Bakır, bor, çinko, demir, iyot, klor, kobalt, mangan, molibden.

Muhtemel eser elementler: Flor, krom, nikel, selenyum, vanadyum

Destekleyici eser elementler: Brom, lityum, silikon, kalay, titanyum

Bu temel grupların yanı sıra henüz destekleyici rolleri kesin olarak kanıtlanmamış ve belirli koşullar altında destekleyici rolleri olabilecek iki gruba daha yer verebiliriz. Eser elementlerin sınıflandırılması ancak 1970’li yıllarda tamamlanabilmiştir, çünkü belirlenebilmeleri için gereken teknoloji bu yıllarda gelişebilmiştir. Bir elementin gerçekten gerekli olduğunu göstermek zor bir iştir; ama bir elementi gerekliler listesinden çıkarmanın gerçek bir temeli yoktur. Dünya kabuğunda bulunan 88 elementin sadece 12 tanesinin canlıların metabolizmasıyla bir ilişkisi yoktur. Bunlar asal gazlar ve kuvvetli radyoaktif elementlerdir. Arsenik ve kurşun gibi bazı elementler kısmen gerekli olarak kabul edilseler bile, bileşkeleri yüksek oranda zehirlidir. Bu durumda, bu elementler ancak belirli koşullarda ve çok küçük miktarları faydalı olabilir. Bu gibi karışıklıklara yol açmamak ve elementlerin gerekliliğini belirleyebilmek için üzerinde uzlaşmış üç koşul şunlardır.

- 1- Elementin eksikliğinde canlı büyüyemez ve hayat döngüsünü tamamlayamaz.
- 2- Elementin eksikliği başka bir element tarafından doldurulamaz.
- 3- Elementin, organizma üzerinde direkt etkisi vardır ve metabolizmaya katılır.

Bu koşullar, canlı metabolizması için gerekli olan eser elementleri ayırt etmemize yardımcı olur.(1)

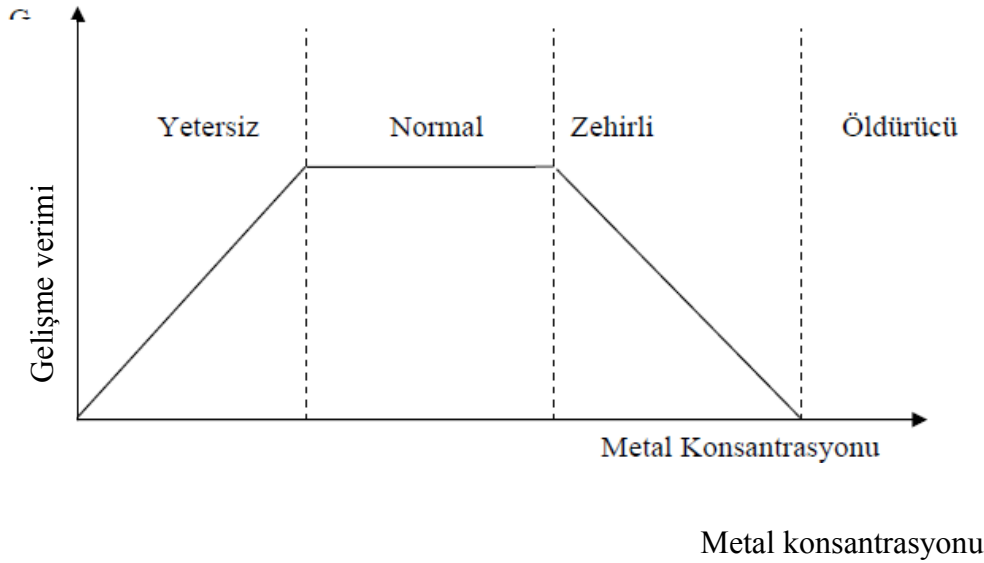
“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarak da 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} -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

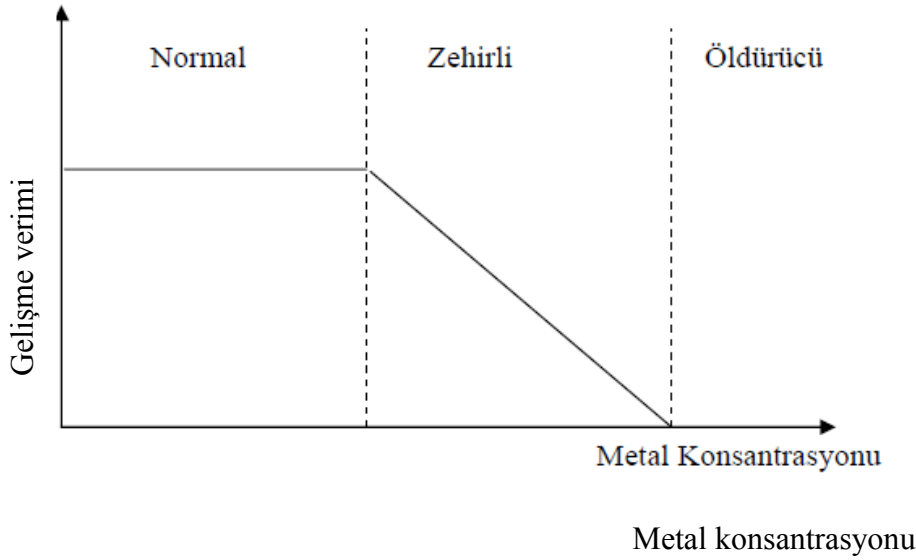
Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki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

Eser elementler topraktaki ve litosferdeki dağılımı “binde bir” mertebesinden “milyonda bir” mertebesine kadar değişiklikler gösteren elementlerdir. Canlıların, eser elementlere az miktarlarda ihtiyaç duymaları bir rastlantı değildir. Aslında bu elementlerin çoğu zehirli madde sınıfına girer ve bir

ortamda ancak çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. Bir eser elementin, topraktaki yada sudaki formu onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Buna en iyi örnek krom ve cıvadır. Krom elementinin en zehirli bileşikleri +6 değerlikle yaptıkları bileşiklerdir. Bakır, çinko gibi ağır metallerin, iyon hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki konsantrasyonları belirler (1).

Eser elementlerin sınıflandırılması ancak 1970'li yıllarda tamamlanabilmiştir. Çünkü belirlenebilmeleri için gereken teknoloji bu yıllarda gelişebilmiştir. Bir elementin gerçekten gerekli olduğunu göstermek zor bir iştir; ama bir elementi gerekliler listesinden çıkarmanın gerçek bir temeli yoktur. Dünya kabuğunda bulunan 88 elementin sadece 12 tanesinin canlıların metabolizmasıyla bir ilişkisi yoktur. Bunlar asal gazlar ve kuvvetli radyoaktif elementlerdir. Canlı metabolizmasıyla ilişkisi olan eser elementlerin yetersiz olması ve fazla olması durumundaki sağlık üzerine etkileri Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.





Şekil 2.2. Hayat İçin Gerekli Olmayan Elementlerin Konsantrasyonu İle Sağlık Arasındaki ilişki (1).

Canlı metabolizmasıyla ilişkisi olmayan bazı metaller vardır. Vücuda gerekli olmayan bu elementlere 'toksik metal' adı verilmektedir. Toksik elementler belirli miktardan fazla alındıklarında sağlık üzerinde olumsuz etki yapmakta, zehirlenmelere sebep olmakta ve hatta ölümle sonuçlanabilmektedir. (Şekil 2.2) Son yıllarda halk sağlığı kuruluşları, gıdalarda bulunan toksik metallerin insanlara zararına dikkat çekerek, çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bünyesindeki Gıda Kodeks Komisyonu günümüz teknolojisinin olanaklarını da dikkate alarak çeşitli gıdalarda ve kişilerin bünyelerinde bulundurabilecekleri maksimum dozdaki metal miktarlarını saptamışlardır (Tablo 2.1) Bu saptamalarda gıda maddelerinin çeşidi ve çevresel elementlerin göz önüne alındığı belirtilmiştir (1).

Eser elementler, organizmada, enzimlerin kofaktörleri olarak ya da hücrelerin molekül yapısı ve membran bütünlüklerinin korunmasında görev yaparlar. Eser elementler organizmada optimal değerlerde bulunmalıdır. Memelilerde eser elementlerin yetersizliği, Fe^{+3} dışında çok nadir görülmektedir.

Tablo 2.1. Gıdalarda Bulunabilecek Miktar ve Vücut Ağırlığı Başına Alınabilecek Miktarlar (1).

Metal	Gıdalarda Bulunabilecek Maksimum Miktar (mg/kg)	Alınabilecek Maksimum Miktar /Vücut Ağırlığı (mg/kg)
Demir	1,5 - 15,0	0,8 (Günlük)
Kurşun	0,1 - 250	0,05 (Haftalık)
Çinko	5,0	0,3-1,0 (Günlük)
Kalay	150 - 250	20 (Günlük)
Arsenik	0,1 - 1,0	0,002 (Günlük)

Eser elementlerin biyolojik sistem girişi, bağırsak (intestinal) sisteminden olmaktadır. Plazmada taşınmaları spesifik bir proteine ya da albümine bağlanarak gerçekleşmektedir. Vücuttan atılmaları ise başlıca gastrointestinal yolla, özellikle safra ile olmaktadır. Ayrıca böbrekler ve ter bezleri kullanılarak da atılabilmektedir (1).

2.2. ESER ELEMENTLERİN ETKİLERİ

Ağır metaller; su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı, bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesiyle ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının absorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 332000 ton Pb atmosfere atılmakta iken, insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen Cd (8 kat), Pb (6 kat) daha fazladır (3).

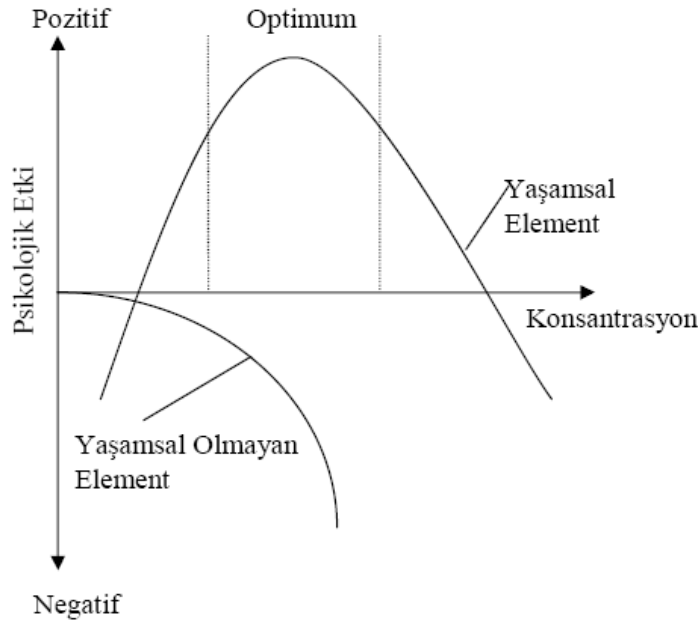
Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetlere; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller örnek olarak verilebilir. Tablo 2.2’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri (4).

Endüstri Pb	Cd	Cu
Kağıt Endüstrisi +	-	+
Petrokimya +	+	-
Klor-Alkali Üretimi +	+	-
Gübre Sanayi +	+	+
Demir-Çelik Sanayi +	+	+
Enerji Üretimi (Termik) +	+	+

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılmaktadır. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları gereklidir. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda, kırmızı kan hücrelerinin, birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (5).

Şekil 2.3’de ağır metallerin konsantrasyonlarının insan sağlığı üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 2.5. de görüldüğü gibi ağır metallerin insan vücudunda belli bir miktar bulunması insan sağlığı açısından gereklidir. Bu miktarın altında ve üstündeki konsantrasyonlarda insan sağlığı negatif yönde etkilenmektedir. İnsan sağlığında belirleyici rol oynayan bu elementlerin optimum seviyede bulunması insan sağlığı için önemli olmakla beraber yaşamsal olmayan element olarak adlandırılan elementlerin insan vücudunda bulunması insan sağlığını olumsuz etkiler.



Şekil 2.3. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki etkisi (4).

2.2.1. Kurşun

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak yayılan kurşun; günümüzden 4000 - 5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun Roma İmparatorluğunda su borularında, su saklama haznelerinde kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları, tarihçileri bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0.1 mg/m^3) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (kurşun tetra etil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynamıştır. (227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımları azalmaktadır. Birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımları devam etmektedir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımları arasındaki ilişki açıkça görülmektedir. Kurşun 20. y.y.'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksitin

hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur. Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel faaliyetlere ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlar da kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde kurşun bulundurulur. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler.

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg'ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan çalışmalar günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızınkinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir (5-6).

Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun, bir nevi nörotoksindir, anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kansorejen gruptadır (7).

2.2.2. Kadmiyum

Kadmiyum çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel / kadmiyum pillerde, gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayisinde, elektronik sanayisinde kullanılır.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25.000 - 30.000 tondur ve bunun 4.000 - 13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen en önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamasında oluşan baca gazlarıdır. Kadmiyum önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmekte ve bu fonksiyonların gerekli biçimde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'un vücut içindeki oranları, Cd zehirlenmesi ve Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte, dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi; fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı, kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir. Kadmiyum içeriği 0.01 mg / m³ olan havanın 14 günden daha fazla solunması

durumunda, kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar (8). Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre kadmiyum 1.sınıf kanserojendir(6).

2.2.3. Bakır

İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnç, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik - elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bakırın genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılılabılır bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çöker (8).

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 - 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu dibe çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2 - 250 mg/kg) seviyelerindedir. Bakır ve bileşikleri çevrede dolayısıyla yüzeysel sulara bulunabilirler. Sudaki bakır, pH ve karbonat konsantrasyonu ve diğer anyonlarla ilgilidir. Musluk suyunda bulunan bakır miktarı ham su kaynağından ve arıtılmış suda bulunan bakır miktarından fazla olabilir. Çünkü bakır tuzları dağıtım sistemlerindeki çamur kontrolü ve manganezin yükseltgenmesini katalizlemesi ve depolardaki bakteri büyümelerinin kontrolünde kullanılır (9). Doğada yaygın bir şekilde bulunması, endüstriyel ve tarımsal alanda, insan ve hayvan hastalıkların tedavisinde ve günlük yaşamda fazla kullanılan bir metal olması nedeniyle başta insanlar olmak üzere çeşitli hayvanlarda sık sık zehirlenmelere yol açar. Ancak bakır çeşitli canlı türlerinin dokularında eser element olarak bulunması bakımından büyük bir öneme sahiptir (10). İnsan metabolizmasında bakır esas elementlerden birisidir. Yetişkinlerin günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0.8 mg bakır iyonu vardır (11).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıli canlılar için zehir özelliğı gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır.

Örneğın % 1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğın elmada ortalama 0.1-2.3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değeri 3.7- 5.0 mg/kg’a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14.3-19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağılı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemelerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (12).

Bakır biriktiğı dokuların hücre çekirdeklerine bağlanır. Çekirdek, ihtiva ettiğı nükleik asit ve temel proteinler dolayısıyla bakırın yapılanmasında seçkin bir yer oluşturur. Hücre protoplazmasındaki bakırın çoğı metalotionein gibi proteinler tarafından toplanır. Bu nedenle mutajenik etkilerinin olduğı sanılmaktadır (13).

2.2.4. Nikel

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak maden olan nikelin kimyasal simgesi Ni olup, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.7 g/mol, kaynama noktası 2913 C° (3186K), yoğunluğu 8.908 g/mL, elektron yerleşimi 2-8-16-2 ve periyodik tablonun VIII. grubunda yer alır (3).

Nikel dövülebilir ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Yer’in yüzeyinde pek bol değildir; göktaşlarında saf halde bulunur. Çıkarıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık haldedir. Yeni Kaledonya garnierit’inde magnezyumla karışık olarak ortalama yüzde 6 nikel vardır; Kanada pirotin’leri ise demir ve bakırla karışık olarak % 3 nikelden meydana gelmiştir. Nikel, maden cevherinin zenginleştirilip kavrulmasından sonra, elektrik fırınında eritilmesiyle elde edilir: buna ham nikel denir. Son arıtma için genellikle elektroliz denilen kimyasal yöntemle başvurulur.

1751’de İsveç’te Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilen nikel, ta İlkçağ’dan beri

başka madenlerle alaşım halinde kullanılıyordu (Önce Çin’de, sonra Avrupa’da). XIX. Yy.da birçok ülke, “bakır ve nikel” alaşımından para basıyordu. Ama saf madenin kullanılmasına ancak XIX. Yüzyılın sonunda, Kaledonya maden ocaklarının işletilmesiyle başladı. Dünya nikel üretiminin

yaklaşık olarak yarısı Kanada’da gerçekleştirilir. Bu bakımdan Kanada’yı Sovyetler Birliği, Yeni Kaledonya, Küba ve Amerika Birleşik Devletleri izler. Türkiye’de bulunan nikel yatakları işletmeye elverişli zenginlikte değildir. Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (ferronikel, Nikrom): bunlar az genleşir, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel – kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır (4).

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madeni parçalar nikelle kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841’de Ruolz tarafından icat edilmişti. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır.

2.2.5. Demir

Kimyasal simgesi Fe olan demirin atom numarası 26, atom ağırlığı 55.9g/mol, kaynama noktası 2861 C° (3134K), yoğunluğu 7.874 g/ml ve elektron yerleşimi 2-8-14-2 olup periyodik tablonun VIII. grubunda yer alır (3).

İnsanlar tarafından ilk işlenen metal olan demir, cevher olarak doğada oksitler şeklinde %5 düzeyinde bulunmaktadır. Eski çağlardan beri doğudan batıya tüm medeniyetler güç dolayısıyla bu metalle ilgilenmişlerdir. Bugün de endüstride demir kullanımı oldukça yaygındır. Sert ve iletken olması kolaylıkla şekillendirilerek silah, araç, pişirme gereçleri haline getirilmesi onu cazip kılmıştır.

Demir, insan ve diğer pek çok canlı türü için temel bir elementtir erişkin bir insan vücudunda 3-4 gram demir vardır ki, vücudun %0,004’ünü oluşturur. Tüm vücut tartısının %7 sini oluşturan kan demirinin %70’ini içerir. Kanın %15’ini teşkil eden hemoglobinde %0,335 demir vardır. Demir dokuya oksijen taşınması ve dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir. Vücutta ve besinler içerisinde büyük kısmı organik maddelerle birleşmiş durumda bulunmaktadır. Vücutta demir, öncelikle ince bağırsaklarda kontrol edilir. İnce bağırsak demir için hem emilim hem de dışlama işlemini yapar (1).

Erişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı 10 mg olarak hesaplanmaktadır. Kadın ve çocukların erkeklere göre demir ihtiyacı daha fazladır (1) . Besinlerin çoğunda pek az demir vardır. Besin maddeleri arasında en fazla demir içerenler, kasaplık hayvanların karaciğer, böbrek, kalp ve dalak gibi iç organları, yumurta sarısı ve bira mayasıdır. Bitkisel besinlerden kuru baklagil tohumları da fazla demir içermektedir. Sayılan besinlerin 100 gramında bulunan demir miktarı 5 mg’ın üstündedir. Daha az oranda olmak üzere tavuk, balık ve deniz ürünleri dâhil bütün et ürünlerinde, kabuğundan ayrılmış

buğday tanesi ve ondan yapılan unda, yulafta, yeşil sebzelerde, incir, ceviz, fındıkta da bulunmaktadır. Buna karşılık sütte, süten yapılan ürünlerde ve yeşil olmayan sebzelerin çoğunda demir miktarı düşüktür (1).

Demir ayrıca hemoglobin şeklinde, kanın oksijeni akciğerden dokulara taşımalarını sağlamaktadır ve elektron transferinde rol alır. Eksikliği küresel ölçüde yayılmış olan anemiye sebep olur. Aşırı tehlikelidir, hemokromatis'e sebep olur. Bağırsak çeperinde absorbe edilen demir yalnız (II) değerlikli demirdir. Demir (III)'ün yalnız sindirim yoluyla demir (II)'ye indirgenen miktarı emilebilir.

2.2.6. Kobalt

Kimyasal simgesi Co olan kobaltın atom numarası 27, atom ağırlığı 58.9, kaynama noktası 29270 C° (3200K), özgül ağırlığı 8.9 (20 C°'de) ve elektron yerleşimi 2-8-15-2 olup periyodik tablonun VIII. grubunda yer alır (3). Ferro-mağnetik bir metal olan kobalt özellikle ısıya dayanıklı mağnetik alanlarda kullanılır. Kobalt metalini yaklaşık 1735'te Kimyacı Georg Brandt ayırmayı başardı. Kobalt İÖ 3000'lere ait Mısır heykellerini Pers kolye boncuklarında, Pompei kalıntılarında, Çin'de tang hanedanı döneminden (618-907) kalma camlarda ve daha sonraları Ming hanedanı döneminin mavi porseleninde rastlanmıştır. "Sobald" adı ilk kez 16. yüzyılda, bakır cevheri olduğu sanılan ama sonraları zehirli arsenikli kobalt içerdiği anlaşılan cevherler için kullanıldı. Brandt, bu cevherlerin mavi renginin kobaltan geldiğini buldu (8).

Kobalt günümüzde direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için birçok alanda kullanılmaktadır. Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde, alaşımları türbinli uçak yapımında, petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak, oksitlenmeye karşı galvanik kaplamacılıkta, yüksek hızlı tekerleklerde, tuzları, emaye, porselen ve cam boyamak amacıyla, bileşikleri ise boyacılıkta pigment olarak kullanılmaktadır.

2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı- sıvı, sıvı- sıvı, sıvı- gaz veya katı- gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması söz konusudur.

1. **Makro – Mikro Ayırma:** Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
2. **Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
3. **Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (14).

Eser element analizinde, özellikle ikinci uygulama sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar; eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar (14).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanır ;

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

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R % 100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada % 95- 105 geri kazanma verimleri yeterlidir.

Ayırma faktörü aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

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

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı.

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı.

F_{TM} : Ayırma faktörü (14).

2.3.1. Özütleme

Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır (15).

2.3.2. İyon Değiştirme

Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır (15).

2.3.3. Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır (15).

2.3.4. Uçurma

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri ancak inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS’de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), de ark AES’de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAAS)’de matriks ayrılması yaygındır (15).

2.3.5. Katı Faz Özütlemesi

Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlit türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır (15).

2.4. ÇÖKTÜRME VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan çöktürme, eser analizde zenginleştirme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Çökelek kütlesinin ölçümüne dayanan yöntem “gravimetri” olarak adlandırılır. Bu olayda, çöktürücü reaktif, ayrılacak olan metal iyonunu içeren çözeltiye eklenir ve aşağıdaki reaksiyona göre, metalin suda çözünmeyen bileşiği oluşturulur:



Burada, M^{+x} , metal iyonunu, X^{-x} , çöktürücü iyonu göstermektedir. Bu reaksiyon, dengeye ulaşmayla son bulur. Denge sabit ($K_{çç}$)

$$K_{çç} = [M]^a [X]^b \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilir. Çöktürmeyle etkili ayırmalarda, çöktürücü reaktif, ayrılacak element için seçici olmalıdır. Seçimlilik, analite bağlı olarak maskeleyici reaktif ya da uygun pH değeri kullanılarak sağlanabilir. Çökeltmenin başlaması için çökeleğe ait iyon çarpımı, çözünürlük çarpımı değeri olan $K_{çç}$ ’yi aşmalıdır. Başka bir deyişle çözelti, çökelek iyonları ile aşırı doyurulmalıdır.

Az çözünen bir çökeleğin oluşumu sırasında, çöktürücü reaktifin her ilave edilişinde, çözelti bir an için aşırı doymun olur. Çok kısa süre içinde bu kararsız halden çökelek oluşumu ile uzaklaşılır.

Tanecik büyüklüğü, çökelek bileşimine olduğu kadar çökelek oluşma şartlarına da bağlıdır. Tanecik büyüklüklerine göre çökelekler, kristal ve koloidal olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar.

Birlikte çöktürme deney şartları altında çözünen maddelerin oluşan çökelek üzerinde safsızlık halinde toplanmaları olarak tanımlanır. Birlikte çöktürme yöntemi eser analizde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bu terim eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır (14).

Birlikte çöktürmenin mekanizması, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve yüzey adsorpsiyonu olaylarını kapsamaktadır. Karışık kristal oluşumu, birlikte çöken eser metal iyonlarıyla toplayıcının kristal örgüsündeki iyonların yer değiştirmesini içerir.

Bu yer değişiminin olabilmesi için iki iyonun aynı yüke sahip olması ve büyüklükleri arasındaki farkın da %5'ten fazla olmaması gerekir (16).

Karışık kristal oluşumu, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonların, birlikte çöken iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarı çapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M,T) R karışık kristaller, oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarları sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler “izomorf karışık kristaller”, ikinci türdekiler ise, “anormal karışık kristaller” olarak adlandırılır. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır.

Hapsetme, birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı absorplanması ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökeleğinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok, koloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok, hızlı çöktürmeler daha uygundur. Yüzey adsorbsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer

çözeltideki ortak iyonlarından birisi mevcutsa bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötraleiteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar (4).

Tablo 2.3. Çökeleklerin Safliğına Birlikte Çöktürme Şartlarına Göre Etkili Olan Birlikte Çökelme Mekanizmaları (4).

Safsızlık Oluşumu				
Çöktürme Şartları Karışık	Kristaller	Yüze y	Adsorpsiyonu	Hapsetme Sonradan
Seyreltik Çözelti	0	+	+	0
Yavaş Çöktürme	+	+	+	0
Uzun Süreli Yaşlanma	-	+	+	-
Yüksek Sıcaklık	-	+	+	0
Karıştırma	+	+	+	0
Çökeleği Yıkama	0	+	0	0
Yeniden Çöktürme	+	+	+	+

+: Safsızlığın artışı, -: Safsızlığın Azalması, 0: Safsızlıktaki Küçük Bir Değişme veya Safsızlığın Değişmemesi

Bir çökelek oluştuğunda çökeleği çözeltiden ayırmak çökeleğin özelliğine bağlıdır. Eğer çökelek kolloidal ise, süzüntüye geçer ve çökelek miktarında kayıp olur. Bu nedenle büyük tanecik boyutlu çökelekler tercih edilir(4). Çünkü;

1. Süzülmesi kolaydır.
2. Yüzey absorpsiyonunu azaltan daha küçük yüzey/hacim oranına sahiptir.
3. Yavaş çökelmeyle oluşur. Denge şartları hapsetme olayını önler.

Tablo 2.4. Birlikte Çöktürme ve Etkisini Azaltma Metotları (4).

Birlikte Çöktürme Mekanizması	Yardımcı İşlemler	Az Etkiye Sahip İşlemler
Yüzey adsorpsiyonu	Parçalama	
	Seyreltik Çözelti Kullanımı	
	Yüksek Sıcaklıkta Çöktürme	
	Yıkama	
	Buharlaştırılabilir Şekle Dönüştürme	
	Yeniden Çöktürme	
Hapsetme	Yeniden Çöktürme	Parçalama
		Yıkama
		Seyreltik Çözelti Kullanımı
		Yüksek Sıcaklık
		Reaktifin Yavaş İlavesi
Karışık Kristal Oluşumu	Parçalama	
	Seyreltik Çözelti Kullanımı	
Karışık Kristal	Reaktifin Yavaş İlavesi	

Eser elementlerin kantitatif olarak birlikte çöktürölüp matriksten ayrılması için, inorganik ve organik karakterli toplayıcılar kullanılır.

İnorganik toplayıcılar (taşıyıcılar) ile eser elementlerin birlikte çöktürölmesi hem bunların büyük matriksten ayrılması hem de ilgilenilen eser elementin tek başına ortamdan ayrılması olmak üzere iki farklı amaç için yapılır. İnorganik çöktürücü reaktifler, Tablo 2.5’te özetlenmiştir.

Tablo 2.5.İnorganik Analitler İçin İnorganik Çöktürücüler (4).

Çöktürücü Tipi	Eser Elementler	Çöktürücü Reaktif
Halojenler	Ag^+, Hg_2^{+2}	HCl
	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	$AgNO_3$
	F^-	$NaCl + Pb(NO_3)_2$
Hidroksitler	$Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3}, Sc^{+3}, Be^{+3}$	
	Ga^{+3}, Zr^{+4}	NH_3
	$Rh^{+4}, Ru^{+4}, Os^{+4}, Ir^{+4}$	$NaHCO_3$
	Sn^{+4}	HNO_3
Sülfürler	$Cu^{+2}, Zn^{+2}, Bi^{+3}$	H_2S
	Hg^{+2}, Co^{+2}	$(NH_4)_2S$
Sülfatlar	$Ba^{+2}, Pb^{+2}, Sr^{+2}$	H_2SO_4
	SO_4^{+2}	$BaCl_2$
Oksalatlar	$Ca^{+2}, Sr^{+2}, Th^{+4}$	$H_2C_2O_4$
Fosfatlar	$Mg^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Zr^{+4}$	$(NH_4)_2HPO_4$
	PO_4^{+3}	$MgCl_2 + NH_4Cl$

Eser elementlerin birlikte çöktürülmesinde, çözünürlüğü düşük metal hidroksitleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal hidroksitlerinin çoğu bazik çözeltide çözünmez. Çünkü metal hidroksitleri düşük çözünürlüğe sahiptir. Bir metal hidroksitin çöktüğü ve toplayıcı çökelekler Tablo 2.6’te verilmiştir.

Tablo 2.6. Hidroksit Tipi Çökelekler (4).

Toplayıcı Element	Çöktürücü	Birlikte Çöken Eser Elementler
Al	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Nadir toprak elementleri
Bi-C	KOH	Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn
Cd	NaOH	As, Bi, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te
Fe	$\text{NH}_3(\text{aq})$	As, P
Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Sc, Po
Fe^+Mg	NaOH	Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb
$\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{-3}$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Al, Co, Sb, Ti, V, W, Zr
La	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Pu
Mg	NaOH	Sn(II), Sn(IV)

Hidroksit tipi çökelek oluşumu, istenilen pH'a ulaşıncaya kadar, asidik çözeltiye amonyak ilavesiyle gerçekleştirilir. Fe^{+3} tayini, buna bir örnektir.

Tablo 2.7. Sülfür Tipi Toplayıcı Çökelekler (4).

Toplayıcı Element	Çöktürücü	Birlikte Çöken Eser Elementler
Ag	H_2S	Ga
Cd+C	$\text{H}_2\text{S}+\text{Na}$ Dietil ditiyokarbamat	Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni, Pb, Sb
Cu	H_2S	Ru(IV)
Mo	H_2S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sn, TI
Pb	H_2S	Au
S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}+\text{HNO}_3$	Au, Hg, Pt, Rh
S	Elementel S	Au
Sb	H_2S	Cu, Pb
La	$\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$	Cd, Co, In, Mn
Fe	H_2S	Ni, Cu

Organik reaktifler, tuza benzer basit çökelekler oluşturabilir. Örnek olarak sodyum tetra fenil borat verilebilir. Tetrafenil borat anyonu, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$, büyük katyonlar ile çözünmez tuzlar oluşturur ve NH_4 , K^+ için oldukça seçicidir. Çoğunlukla, bu reaktifler, metal iyonları ile iyonik olmayan kompleksler oluştururlar. Kompleksler, bir elektron çiftinden daha fazla organik ligand içermektedirler. Bunlara, şelat adı verilir. Örneğin, organik çöktürücü reaktif olarak dimetil glioksim, Ni^{2+} için yüksek seçiciliğe sahiptir. Alkaliler hariç, periyodik tablodaki, hemen hemen tüm iyonları ile çökelek oluşturur. Organik

kompleksleştirici ligandlar, suda az çözünürler. Şelatlaştırıcı reaktif iyonları ile anyonik kompleksler oluşturulur. İyonik olmayan türler, hidrofobik özellik gösterir. Organik toplayıcılar kullanılarak yapılan birlikte çöktürmeye ait örnekler Tablo 2.8.'de verilmiştir (4).

Tablo 2.8. Organik Toplayıcı Çökelekler (4).

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte Çöken Eser Elementler	
	Anyonik Kompleksler Şeklinde	
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U	
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi	
Difenil guanidin iyodür	Tl(III)	
Metilen Mavisi İyodür	In	
	Çöktürücüler ile Oluşan Bileşik Şeklinde	
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs	
Amonyum tetra fenil borak	K	
	Metil violet veya kristal violet ile iç Kompleksi şeklinde	
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri	
Stilbazo	W, Pu	
Eriokrom siyahı T	Cr	
	Çöktürücünün aşırısı ile iç kompleks şeklinde	
Alizarin	Pu	
Antranilik asit	Zn	
1- Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu	
Kupferon	Ti, V, Zr	
Tiyotüre	Pt, Pd, Rh	
	Nötr reaktifler ile iç kompleksi şeklinde	
	Kompleksleştirici	Element
Fenolftalein	Ditizon	Ag, Cd, Co, Ni
Fenolftalein	8-hidroksikinolin	Ag, Cd, Co, Ni
Difenil amin	Tiyonalid	Rh

Birlikte çöktürme için, iki farklı organik toplayıcı birlikte kullanılabilir. Bunlardan birisi, ayrılacak metal iyonu ile kompleks oluşturur. Bu şelatlaştırıcı reaktif veya basit bir anyon olabilir (SCN^- , Cl^- , Br^- gibi).

2.4.1. Birlikte Çöktürme Teknikleri

Birlikte çöktürme teknikleri arasında süzme, santrifüjleme ve filtrede toplama yer alır. Burada, filtrede toplama işleminden bahsedilecektir. Süzme işlemi ile sudaki eser elementler, uygun şekle dönüştürülerek filtre üzerinde toplanabilirler. Analit, 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. Çökelek ile yüklü membran filtreler organik çözücüler ile çözülebilir.

AAS'de eser element tayini yapılırken, eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır (14). Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içersine alınır ve dolayısıyla deriştirilir.

Bizim yaptığımız çalışmada neodimyum (III) hidroksit ile önzenginleştirme yapılarak iki farklı birlikte çöktürme yöntemi ve dört ayrı örnek içinde önzenginleştirme yapılmadan birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yapılarak yapılan analiz ile direkt yapılan analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

2.4.2. Birlikte Çöktürme İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Birlikte çöktürme yöntemi ile $\mu\text{g/L}$ veya daha düşük derişimlerdeki birçok ağır metaller

için % 90'dan daha büyük geri kazanma ile 10^3 zenginleştirme faktörüne kolaylıkla ulaşılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin ng/g veya $\mu\text{g/g}$ düzeyindeki eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniğinin kullanılmasıyla daha da geliştirilen bu teknikte toplayıcı çökeleğin ve maskeleme reaktifinin uygun seçimiyle zenginleştirme faktörü 10^3 'den daha büyük olur.

Doğal sulardaki eser molibdenin kobalt-ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, bozucu etki yapan çeşitli tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir. Bu nedenle birlikte çöktürme yöntemi tatlı sularda, deniz suyunda ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (14).

Zhang ve arkadaşları, Arsenik(III) iyonlarının $\text{pH}=2-3$ aralığında Niamonyum pirolidin ditiyokarbat ile birlikte çöktürerek Arsenik(III) ve Arsenik(V) türlemesi yapmışlardır. (17).

Aydın ve Soylak, su ve sediment örnekleri gibi birçok çevresel örnekte ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için yeni bir çoklu elementleri birlikte çöktürme yöntemi geliştirdiler.

Cu(II)-9fenil-3floro çökelegi üzerinde Au (III), Bi (III), Co (II), Cr (III), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Pb (II), Th (IV), U (VI) iyonlarını birlikte çöktürüp Alevli AAS’de tayin etmişlerdir (18).

Sun ve Yang doğal sularda arsenik (III, V), selenyum (IV, VI) ve antimon (III, V) iyonlarını birlikte çöktürme yöntemiyle es zamanlı olarak ayırmışlar ve nötron aktivasyon analizi ile tayin etmişlerdir (19).

Zhang ve arkadaşları 8-kuinolinol paladyum ve tannik asitten oluşan üçlü kombinasyonla birlikte çöktürme yöntemi uygulayarak nehir ve deniz suyunda ultra eser düzeydeki kromu grafit fırınlı AAS’de tayin etmişlerdir (17).

Elçi ve Saraçoğlu diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd, Co, Mn, Ni, Cu iyonlarını magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürmüş çökelegi nitrik asitte çözdükten sonra tayin basamağında atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanmışlardır (36).

Duan ve arkadaşları demir hidroksitle birlikte çöktürüldükten sonra ICP-MS tayini ile yüksek saflıktaki telleryum’da ultra eser konsantrasyonlarda; Bi, Sn, Pb, In, Tl, Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Ti, Be, Zr elementlerini tayin etmişlerdir (20).

Kaçar Peker ve arkadaşları doğal sularda ve sofr tuzlarında bulunan ağır metalleri ayırmak ve zenginleştirmek için Dispersiyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır (21).

Umashankar ve arkadaşları su örneklerindeki eser elementlerin es zamanlı ayrılması ve zenginleştirmesi için uyguladıkları yöntemde; mangan dioksit ile birlikte çöktürme işlemi uygulamak için D-glukoz ile KMnO_4 ’ü indirgemişlerdir. Su örneğinin 2 litresi alınıp pH’sı 3,5–4,0 arasında ayarlanmış ve % 1 lik KMnO_4 ’ın 10ml’si ile ve %1 lik Dglukoz’un 20 mL’si ile muamele edilmiştir. Örneğin sıcaklığı 75–80 OC ye getirilerek eser elementlerle birlikte çöken MnO_2 çökelegini oluşturmuşlardır. Örneği AAS ve ICPMS ile tayin etmişler ve % 95-% 105 arasında kantitatif değerler elde etmişlerdir (22). Tüzen ve arkadaşları yiyecek ve su örneklerinde selenyum(IV)’ü alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürerek selenyumu diğer iyonların ayırmak için bir türleme yöntemi uygulamışlardır. Ayırma işleminden sonra örnekleri grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir (23).

Minamisawa ve arkadaşları grafit fırınlı AAS de rutenyum tayini için birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır (24).

Soylak ve Erdoğan Pb, Fe, Cd, Au, Pd, Ni tayini için bakır(II) rübanik asit kompleksi ile birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi nehir suyu, toprak ve sediment örneklerine uygulamışlardır (25).

Krishna ve arkadaşları Cr(III) ve Cr(VI)'yı birbirinden ayırmak için birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır. Naftalinde etil ksantat ile Cr(VI) iyonlarının oluşturduğu kompleks ile türleme yöntemi geliştirmişlerdir. Kalibrasyon doğrusunu krom(VI) iyonları konsantrasyonu 0–200 µg/L aralığında oluşturmuşlardır. Yöntemin standart sapmasını % 3,1, tayin sınırını ise 0,5 µg/L olarak hesaplamışlardır. Toplam krom tayini için ise potasyum bromat kullanılmışlardır (26).

Jianbo ve arkadaşları eser miktardaki germanyumun tayini için on-line birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Germanyum Ni(OH)₂ çökeleği ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiştir. Çökelek % 20'lik (v/v) fosfat asit solüsyonuyla elüe etmişler ve direk olarak HG-AFS'de tayin edilmişlerdir (27).

Esteban ve arkadaşları, nehir suyundaki eser elementlerin kantitatif tayinleri için alevli AAS'yi kullanmışlardır. Bu metot, sodyum hidroksit ile metal hidroksitlerinin zenginleştirilmesi ve nitrik asitte çözülmesine dayanmaktadır. Alevli AAS ile elde edilen gözlenebilme sınırları, Zn, Cu, Ni ve Pb için 0,1, 0,3, 0,5 ve 0,5 µg/L'dir (28).

Nakamura ve arkadaşları, Zr(OH)₄ ile birlikte çöktürme yöntemi kullanarak GFAAS ile dogal sularda eser düzeydeki Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb'un tayinini yapmışlardır.

Zirkonyum çözeltisi su örneğine ilave edilmiş ve Zr(OH)₄ içeren çökelek, 600 °C ısıtılmış kül fırınında kül edilmiştir. Çökelektten alınan 1 mg'lık bir örnek miktarı grafit tüpe koyularak grafit fırınlı AAS'de tayin edilmiştir (29).

Akagi ve Haraguchi, deniz suyunda bulunan eser düzey elementleri, galyum hidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Galyum iç standardı kullanılırken Al, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y ve Pb tayin edilmiştir (30).

Hiraide ve arkadaşları, su örneğinde nanogram seviyesinde bulunan Cu, Cr ve Mn elementlerini pH 9,5'da indiyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle doğrudan grafit fırınlı AAS'de tayin etmişlerdir. Daha sonra bu çalışmanın bir benzeri Hiraide ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan amaç suda bulunan nanogram seviyesindeki kadmiyumun indiyum hidroksit ile birlikte çöktürülmesinde kullanılan indiyumun zemin absorpsiyonu yapması nedeniyle miktarının azaltılmasıdır. Çalışmada ölçümler grafit fırınlı AAS'de yapılmıştır (31).

Döner ve Ege deniz suyunda ve mineral sularda Cu, Cd, Pb tayini için alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlar ve bu elementleri alevli AAS'de tayin etmişlerdir (32).

Atık suda Sn(II), Pb(II) ve Sb(III) eser elementlerinin tayini için, galyum fosfat toplayıcı çökeleğini kullanarak birlikte çöktürüp grafit fırınlı AAS ile Kagaya ve arkadaşları tayin etmişlerdir. Kursun için bağıl standart sapma % 0,54, gözlenebilme sınırı 0,2 ng /mL bulunmuştur (33).

İndiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra diferansiyel puls polagrafisi (DPP) ile sularda kursun tayini Kagaya ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çeşitli doğal örneklerde indiyum ve kursunun derişimleri tayin edilmiştir (33).

Fujino ve arkadaşları, deniz suyundaki itterbiyumu GFAAS ile tayin etmişlerdir. Bu yöntemde itterbiyumu, Fe(III) hidroksit ile birlikte çöktürmüş ve çökeleği nitrik asit ile çözmüşlerdir. Fe(III) iyonları, 2,6-dimetil-4-heptanon ile ekstraksiyon yapılarak organik faza alınmıştır. Sulu faz, doğrudan grafit fırınlı atomlaştırmaya enjekte edilmiştir (34).

Sahin ve arkadaşları, eser düzeyde bulunan Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını indiyum hidroksit ile birlikte çöktürmüşlerdir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır. Kantitatif birlikte çöktürme için çeşitli analitik değışkenleri araştırmışlardır. Yöntemi çeşitli deniz suyu, atık su gibi doğal su örneklerindeki analit iyonlarının tayinine uygulamışlardır (35).

Atsumi ve arkadaşları, kaplıca sularında eser düzeydeki kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir (36).

Ezer ve Kamalak 2006 yılında yaptıkları Yüksek lisans tez projesinde Kahramanmaraş Bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki kurşun, kadmiyum ve bakırın birlikte çöktürme/ön zenginleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada Kahramanmaraş Bölgesinin 11 farklı bölümünden toplanan çeşitli su örneklerini filtre edip, safsızlıklardan ayırmışlardır. Filtre edilen bu örnekler çöktürücü reaktif olan Seryum çözeltisi kullanarak eser elementlerin analizini gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan örnek çözeltilerle, Seryum (IV) hidroksit çöktürme yönteminde eser elementlerin geri kazanımlarında pH'ın etkisi incelenip, çözeltilerin pH'ı, NaOH çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum çözelti pH'ı 10,5 olarak seçilmiştir. Örnek çözeltilerin NaOH ile pH'a 10,5'e ayarlandıktan sonra geri kazanma değerlerine taşıyıcı element miktarının etkisi incelenmiştir. Taşıyıcı element olan Ce (IV) 0-800 (mikrogram) arasında çözeltilere ilave edilerek analizi yapılmıştır.

Seryum (IV) Hidroksit ile birlikte çöktürmede yöntemin optimum pH ve taşıyıcı element miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin incelenen analitlerinin geri kazanılmasına etkisinde incelenmiştir. Analitlerin geri kazanılmasında bekleme süresi 15-20 dakika olarak tespit edilmiştir.

Cu için 50-500 ml arasındaki örnek hacimlerinde geri kazanma verimi %100 civarında bulunmuştur. Pb elementinin ise alınan tüm hacimlerde %95 - 100 arasında geri kazanma verimi verdiği tespit edilmiş, Cd elementi ise tüm hacimlerde yaklaşık olarak % 90 geri kazanma verimi göstermiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi örnek hacimlerinde olması bu üç element için geri kazanma verimini

fazla değiştirmemektedir. Bundan dolayı yapılan analizlerde örnek hacminin 50 mL alınması uygun görölmüştür (36).

Bunun yanında bir çok çöktürücü reaktif yardımıyla ön zenginleştirme yapılarak eser madde analizi yapılmıştır. Bu yapılan çalışmalara aşağıdaki örnekler verilebilir.

Fang ve Dang kan örneklerinde nikel ve kadmiyum analizi yapmış bu çalışmada toplayıcı çökelek olarak demir hekzametilen ditiyokarbamat kompleksini kullanmışlardır (37).

Frigge ve Jackwert ön zenginleştirme yöntemiyle eser madde analizi yapmış çöktürücü reaktif olarak bakır (I) tiyosiyanat'ı kullanmışlardır (38).

Brindle değişik su örneklerinde germanyum analizi yapmış ve çöktürücü olarak Magnezyum Hidroksit'i kullanmıştır (39).

Akagi ve Horaguchi deniz suyunda Galyum Hidroksit birlikte çöktürmesiyle eser element analizi yapmıştır (40). Hiraide ve arkadaşları su örneklerinde Cu, Cr ve Mn tayini yapmışlar toplayıcı çökelek olarak İndiyum Hidroksit'i kullanmışlardır (41).

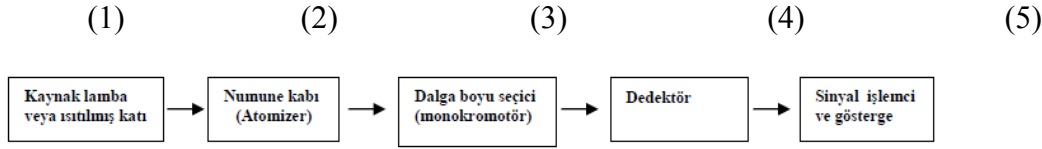
Vircavs ve arkadaşları su örneklerinde Cd, Cu ve As tayini yapmış, çöktürücü olarak 5-bromo, 2 metil tiyoqualin-8-tiol'u kullanmıştır (42).

Sun ve arkadaşları doğal sularda molibdat analizi yapmışlar, çöktürücü olarak Molibdat tiyonalid – APDC'ü kullanmışlardır (43).

Kujirai ve Yamada, kobalt metalinde As, Fe, Ti analizi yapmış, Lantanyum Hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Gözlenebilme sınırını 0,06 ile 0,6 μ g/g olarak bulmuşlardır (44). Esteban ve arkadaşları nehir suyunda eser madde analizi yapmıştır. Bu yöntemde metaller hidroksitleri şeklinde çöktürölerek ön zenginleştirmeleri yapılmıştır. Sonuçlar; Zn, Cu, Ni, Pb için sırasıyla; 0,1; 0,3; 0,5 μ g/L olarak bulunmuştur (45).

2.5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), temel düzeydeki element atomlarının kendilerine özğü dalga boylarında ışını absorplamalarına dayanır. Absorpsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır. Absorbans ölçölmesiyle, analit derişimi bulunabilir. Denge de bulunan bu sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliğı ile verilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensipleri ise, 1860'da Kirchhoff tarafından kurulmuştur. Bununla birlikte, 1953'te Alan Walsh, AAS'nin Ni element analizinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bugün, AAS, eser element analizinde en yaygın kullanılan metotlardan birisidir.



Şekil 2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Şeması

AAS, örnekteki analite ait serbest atomların elde edilmesi ve oluşan bu atomların elektromanyetik ışını absorplamaları olmak üzere iki ana bölüme ayrılabilir. Örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarının oluşturması, atomlaştırıcıda gerçekleştirilir. Temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamalarıyla atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Temel düzeyle ilk uyarılmış düzey arasındaki geçiş “rezonans geçişi” olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Temel enerji düzeyiyle, uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gittikçe azalır. Dolayısıyla elementin absorpsiyon şiddeti de azalır. Duyarlılığı yüksek analizler için, analitin rezonans hattı kullanılır. Bütün metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 220 nm’den daha büyüktür. Pek çok non-metaller için rezonans hattın dalga boyu UV(ultraviole) bölgededir. Bu nedenle, AAS ölçümleri, yaygın olarak metallerin analizinde kullanılır. Absorpsiyon olayı, Beer tarafından açıklanmıştır ve Beer Kanunu olarak bilinir. Buna göre, serbest gaz atomlarının yaydıkları elektromanyetik ışın monokromatiktir ve $P = P_0 \cdot e^{-abc}$ formülüyle

verilir. P_0 , gelen ışın şiddeti, P ; yayılan ışının gücü veya şiddeti, a ; analit absorbanı, b ; ışın yolu, c ; analit derişimidir. Bu eşitliğin geçerli olabilmesi için, örnek üzerine gelen ışının emisyon hat genişliği analit atomlarının absorpsiyon hat genişliğinden daha dar olması gerekir. Primer ışın kaynağının absorpsiyon hat genişliği çok dardır (<0.001 nm). Bu temele dayanarak ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri üretilmiştir (46-47).

2.5.1. Boltzmann Eşitliği

Bohr atom modeline göre, E temel enerji düzeyinde bir atom, enerjisi E^* olan bir enerji düzeyine geçişini ya enerjisi $h\nu$ olan bir fotonu soğurarak yada ısısal yolla sağlayabilir. Bunun tersi olarak da E^* enerji düzeyine geçmiş bulunan bir atom, E düzeyine dönebilir. Atomların temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçişlerinde absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının, temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzman Eşitliği ile verilir.

$$\frac{N^*}{N} = \frac{P^*}{P_0} \cdot e^{-E_j / k.T} \quad (1.11)$$

Burada P^* uyarılmış, P_0 ise temel düzeyin istatistik ağırlıkları, E_j uyarılma enerjisi, k Boltzman sabiti ($k=1,38,10^{-23}$ J/K = $1,381.10^{-16}$ erg/ ° C) ve T mutlak sıcaklıktır. genellikle 3000 ° K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Buna göre absorpsiyon için oluşan atomların tümünün temel seviyede olduğu varsayımı yapılabilir (1).

2.5.2 Beer-Lambert Kuralı

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi Beer-Lambert kuralına dayanır, yani ortalama gelen ışık şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışık şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbens (A), ilgilenilen elementin derişimiyle orantılıdır. I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir. Geçirgenlik genellikle % olarak ifade edilir.

Beer – Lambert kuralına göre absorbens, çözeltinin konsantrasyonu (c) ve çözeltinin içinde bulunduğu hücrenin genişliği (l) ile orantılıdır.

$$A = \log(I_0/I) = k \cdot l \cdot c \quad (1.12)$$

Buradaki orantı katsayısı k 'ya absorpsiyon katsayısı denir. Eğer konsantrasyon mol/L cinsinden ise, k , molar absorpsiyon katsayısı adını alır. Verilen bir konsantrasyon ve sabit bir hücre için, absorbens ve absorpsiyon katsayısını dalga boyuna karşı grafiğe geçirmekle aynı eğri elde edilecektir (48) .

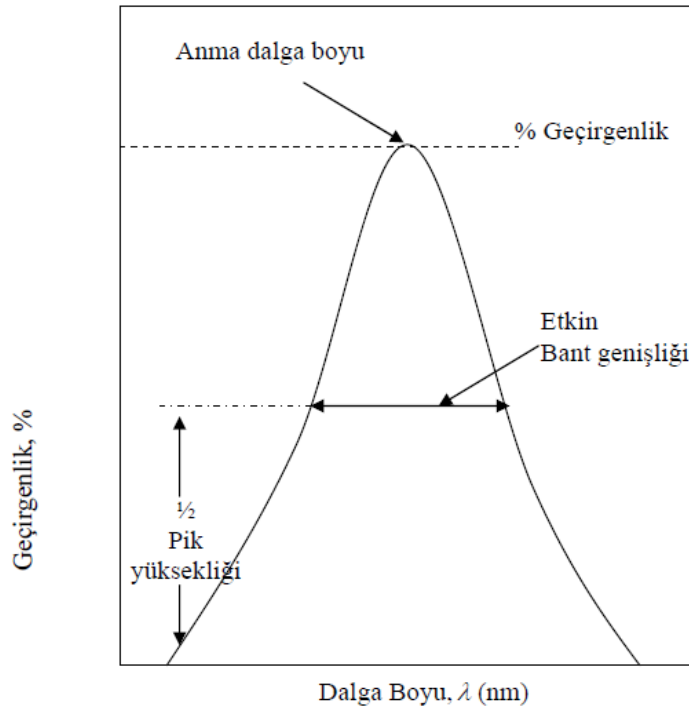
2.5.3. Işık Kaynakları

AAS'de en yaygın olarak kullanılan primer ışık kaynağı, oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambasının katodu, iç çapı 2-5 mm olacak şekilde analiz edilecek elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren alışımdan yapılır. Katot ve anot, cam silindir içine yerleştirilmiştir. Yüksek voltaj ve 30 mA'e kadar akım, oyuk katotta tamamen boşalım sağlamak için kullanılır. Dolu gazı olarak 1-5 torr basınçla, Ar veya Ne gazı kullanılır. Ne gazı, yüksek iyonlaşma potansiyelinden dolayı tercih edilmektedir. Elektrotlar arasına yeterli gerilim uygulanarak inert gazın anotta iyonlaşması sağlanır. Bu iyonlar, iki elektrot arasında bulunan elektriksel potansiyel ile katot yüzeyine doğru hızlandırılır. Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü katot yüzeyine şiddetle çarpınca, hareket eden gaz iyonları ile çarpışarak enerji absorplarlar. Böylece, uyarılmış elektronik enerji düzeyine çıkarlar. Tekrar temel enerji düzeyine dönerken, katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Primer ışın kaynağının yaydığı ışının şiddeti, AAS tayinlerinde önemli bir parametredir. Belirli bir optimum değer ötesinde lamba akımını

arttırmak, pek çok elementin duyarlılığını azaltır. Yüksek akımda, self-absorpsiyon ve hat genişlemesi artar. Doppler genişlemesi, ışın yayan atomların termal hareketi nedeniyle oluşur. Hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek optimum bir çalışma akımı seçilmelidir. AAS'nin en önemli dezavantajı, analiz edilebilecek her bir element için farklı oyuk katot lambasının kullanılmasıdır. Bu nedenle, çok elementi oyuk katot lambalarının yapılması düşünülmüştür. Multi element içeren lambalar, birkaç elementin kombinasyonu şeklinde kullanılır. Katot, alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Diğer bir sorun da, üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır. Bunun sonucunda, sinyal/gürültü oranının azalması ile kesinlik ve gözlenebilme sınırı etkilenebilir (47).

2.5.4. Monokromator (Dalgaboyu Seçici)

Atomik absorpsiyonda, iki hattın birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine bağlıdır AAS'inde monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Yapılan çalışmalar 0,2 nm'lik bant genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.6. Tipik Bir Dalga Boyu Seçici Çıkışı (49).

2.5.5. Dedektör

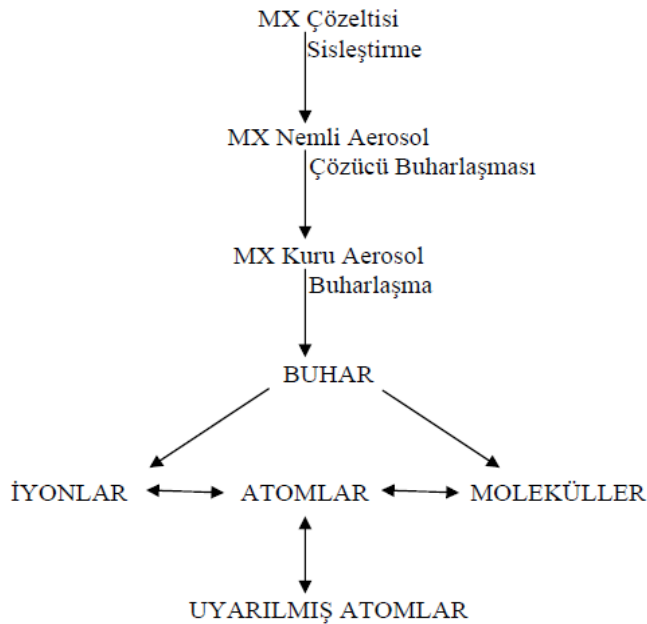
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Foto çoğaltıcılarda, çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise selenyum katot kullanılır. Foto alıcılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital, analog ya da bir yazıcıdan absorpsiyon olarak kaydedilir. Gerekirse, bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarak okunabilir (49).

2.5.6. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı ise, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır (49).

2.5.7. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevde, örneğin atomlaştırılmasında ilk işlem örnek çözeltisinin alevde püskürülmesidir. Aerosol halinde alevde örnek girdikten sonra, çözücü buharlaştırılır. Kuruyan küçük parçacıklar ayrılır. Katı madde kalır. Katı madde buharlaştırılır. Bu moleküllerin bir kısmı, nötr atomlar vermek üzere ayrılır. Bu atomlar, AAS'de absorpsiyon yapan türlerdir. Şekil 2.1'de, atomlaştırıcı olarak alevin kullanılması sırasında örneğin geçirdiği değişimler verilmiştir (49).



Şekil 2.7. Alevde Atomlaşma Basamakları ve Alevdeki Diğer Olaylar (49).

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, sisteme verildiğinde, çeşitli kimyasal olaylarla, serbest atom oluşum verimi artar. Bu kimyasal olaylar:

1. Uyarılma ve gaz moleküllerinin elektromanyetik ışın yayması
2. Yüksek sıcaklıklarla molekül ve iyonları oluşturmak için alev bileşenleri ile gaz atomlarının reaksiyonu
3. Uyarılmış atomların oluşumunu içerir.

Alev, elektrotermal atomlaşmada gelişmelere rağmen, atomik spektroskopi için atomlaştırıcı olarak oldukça faydalıdır. Alevde atomlaşma verimi, uygulanan yanıcı ve yakıcı gaz oranına dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Alevin maksimum çalışma sıcaklığı, absorpsiyon veya emisyon hattı ile karışmamalıdır (49).

Alevli AAS’de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumunda kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indireyecek şekilde seçilir. Tablo 2.9’da yanıcı-yakıcı gaz türleri ve maksimum alev sıcaklıkları verilmiştir. AAS’de en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev, geniş bir spektral aralıkta geçirgendir 230 nm’ye kadar self absorpsiyonu yoktur. Ayrıca, emisyonu çok düşüktür. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri kullanılır (49).

Tablo 2.9. Yaygın Olarak Kullanılan Alevin Özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Azot oksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Azot oksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Hidrojen	Hava	1925

2.5.8. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırmacılara alternatif olarak elektrotermal atomlaştırmacılar geliştirilmiştir. Grafit fırın ve karbon çubuk gibi elektriksel ısıtmalı cihazlar AAS’de alevsiz atomlaştırmacı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çünkü bu maddeler, yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek iç dirence ve uzun süre dayanıklılığa sahiptirler (49).

2.5.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açmaktadır. Girişim kelimesi ile, analizde hataya neden olan etmenlerin tümü kastedilmektedir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal girişimler, birim hacimde oluşan atom sayısını etkilediği halde, zemin ve spektral girişimler sinyal ölçüme dayanır.

2.5.9.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Bunlardan birisi, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz. Diğer bir neden, serbest atomlar, ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak, otuz kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler, hatta zor eriyen karbür ve nitrürler oluştururlar. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer, bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi hatalı olarak düşük bulunacaktır. Buna karşılık, standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artar ve pozitif bir hata söz konusudur.

Birçok kimyasal girişim, alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Bu pratik değilse, kimyasal girişimler, kimyasal olarak giderilebilir. Bunun için en çok kullanılan yöntemler şunlardır:

1. Girişim yapan iyon, standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.

3. Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Alevsiz atomlaştırmalarda, kimyasal olarak inert ve indirgen bir ortam olduğundan alevin özelliklerinin neden olduğu çeşitli girişimlerle karşılaşmaz. Elektrotermal atomlaştırmalarda, kimyasal girişimler, başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu veya kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır. Analit, iki nedenden dolayı ortamdan uzaklaşabilir. Bunlardan birisi, incelenen element örnekte, kullanılan kül etme böyle bir bileşiğe dönüştürülebilir. Bir örnekte incelenen her element için, belli bir atomlaşma sıcaklığına karşı bozunma sıcaklıkları taranarak, uygun bir bozunma sıcaklığı saptanmalıdır. İncelenen elementin yüksek ayrışma sıcaklıklarına dayanıklı, fakat atomlaşma sıcaklığında hızla ve nicel olarak ayrışan bir bileşik oluşturması, girişimleri büyük ölçüde giderir (49).

2.5.9.2. Spektral Girişimler

Spektral girişim, tayini istenen elementin rezonans çizgisinin ışık kaynağında veya alevde oluşan çizgilerle etkilenmesi sonucu ortaya çıkar. Emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin karşılıklı durumu dikkate alınırsa, bu tür girişimi meydana getirebilecek sebepler şöyle sıralanabilir:

1. Analitin rezonans çizgisinin ışık kaynağındaki diğer emisyon çizgileri ile çakışması, Tek element içeren oyuk katot lambaları için, girişime neden olabilecek emisyon çizgilerinin kaynağı, katot safsızlıkları veya dolgu gazıdır. Çok element içeren oyuk katot lambaları için, komşu elementlerden safsızlık gelebilir.
2. Analitin rezonans çizgisinin alevde oluşan absorpsiyon çizgileri ile çakışması. Çakışma şiddeti üzerinde, absorpsiyon ve emisyon profillerinin maksimumlarının yakınlığı ve profil şekilleri etkin olan faktörlerdir.

2.5.9.3. Zemin Girişimi

Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte bir çok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıllama gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların olduğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 mm'ye kadar ayrılır. Bu durum genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır (50) 1975'li yıllardan sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari aletlere uygulanmıştır. Günümüzde çoğu ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır.

Zeeman etkisinin ana ilkesi şöyledir. Manyetik alan etkisine konulan bir atomun kuantum hallerinde değişim olur ve spektral hatlar üç veya daha fazla hatta ayrılır. Bunlardan orta alanı Π bileşeni, bunun iki yanında simetrik $\sigma +$ ve $\sigma -$ bileşenleri olarak bilinir. Lamba ile atomlaştırmacı arasına bir polarizör konur ve belirli frekansta lambadan bir Π bileşeni (toplam absorbansının ölçer) ve birde σ bileşeni

(zemin absorbansını ölçer) Π ve σ bileşenleri ile ölçülen absorbanslar farkı düzeltilmiş atomik absorbans değeridir. Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcı türü için yararlı olup, idrar ve kan numunelerindeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir.

2.5.10. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı da denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır(15).

2.5.10.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

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

2.5.10.2. Standart Ekleme Yöntemi

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

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen değerler, bu değerlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirtecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel değerlendirmede karşımıza çıkan kavramlar aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (15).

2.6. METOTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI ANALİTİK TERİMLER

2.6.1. Doğruluk

Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı verir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenirliliğinin ölçüsüdür. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden, sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı Standard örnekler esas alınır (51)

Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşırlar.

2.6.2. Tekrarlanabilirlik

Sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikte elde edilen sonuçların birbirlerini tutarlılığına denir. Bir analizde elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini belirtmek için; ortalama değerden sapma, orta değerden sapma, yayılma, bağıl hassaslık, standart sapma değerleri kullanılır.

2.6.3. Duyarlılık

Derişime (c) karşı responsun (I) değişimi, yani $\Delta I / \Delta c$ duyarlık olarak tanımlanır. AAS için duyarlık $\Delta I / \Delta c$ olarak alınır ve genelde 0.0044 absorbans değeri veren derişim, duyarlık olarak tanımlanır (51).

2.6.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleri ile verilir. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan t-testi ile saptanabilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük ise kör (blank) ile aynı değerde respons tepki alınır. Gittikçe artan derişim belirlenen bu derişim değerine gözlenebilme sınır adı verilir (52).

2.6.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerinin bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırının 3 katı kadar bir derişim gereklidir (52).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, demir (III), nikel (II), kadmiyum (II), mangan (II), kobalt (II), bakır (II) ve kurşun(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri öncesi neodinyum (III) çöktürücü reaktifi ile, birlikte çöktürölmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi sunulmuştur. Analitler için kantitatif geri kazanma değerleri için, reaktif miktarları, örnek hacmi, çökelek oluşum süresi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır.

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Bu çalışmada ağır metal tayinleri Perkinelmer 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Aletin çalışma şartları Tablo 3.1'de verilmiştir.

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

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerini ölçmek için Sartorius PT-10 model pH metre kullanıldı.

Santrifüj: Deneysel çalışmalar süresince TÜBİTAK desteği ile laboratuvarımıza alınan ALC marka PK 120 model deiyonize ters osmos cihazı kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Human marka RO 180 model saf su cihazı kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler

Element	Dalgaboyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Fe	248,3	0,2	30
Pb	283,3	0,7	15
Ni	232,0	0,2	30
Cd	228,8	0,7	8
Co	240,7	0,2	30
Mn	279,5	0,2	15
Cu	324,8	0,7	15

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı

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

1M NaOH çözeltisi: pH ayarlamada kullanılmak üzere, hazırlanmış olan 1M NaOH çözeltisinden 5 mL alınıp saf su ile son hacmi 50mL ye tamamlanmıştır.

1M HNO₃ çözeltisi: 69.3mL derişik HNO₃ (d=1.40 g/mL, %65'lik) alınarak saf su ile hacmi 1000mL'ye tamamlandı.

% 0,1'lik Neodinyum(III) çözeltisi: 0.1 g Nd₂O₃ katısı tartıldı, bir miktar saf su ile çözüldükten sonra içersine iki damla der. HNO₃ ilavesinden sonra hacmi 100 mL' ye tamamlandı.

Stok Çözeltiler: Stok çözeltiler tayin edilecek elementlerin nitrat tuzlarından derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO₃ ile hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerinden; Fe³⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 20µg/mL, Cd²⁺ 10µg/mL, Pb²⁺ 40µg/mL alınarak son hacmi 25ml olan ara stok çözeltisi hazırlandı.

AAS'de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda 6 adet standart kullanılmıştır. Kullanılan bu standartlar analitlerin artan miktarlarında hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce

her bir analit için arastok çözeltisi hazırlanmıştır. Fe, Cu, Co, Ni için 50, 100, 200, 300, 400, 500; Pb için 100, 200, 400, 800, 1600, 2000; Cd için 50, 100, 250, 500, 1000, 2000; Mn için 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 μL şeklinde artan miktarlar alınarak son hacimleri 1M HNO_3 ile 100mL ye tamamlandı. Standartların derişimleri Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2.AAS için Hazırlanan Standartlar

	Fe,Co,Cu,Ni	Cd	Pb	Mn
1.standart($\mu\text{g/mL}$)	0.5	0.1	1	0.1
2 standart($\mu\text{g/mL}$)	1	0.25	2	0.25
3.standart($\mu\text{g/mL}$)	2	0.5	4	0.5
4.standart($\mu\text{g/mL}$)	3	1	8	1
5.standart($\mu\text{g/mL}$)	4	2	16	2
6.standart($\mu\text{g/mL}$)	5	3	20	3

3.2. YÖNTEM

3.2.1.Eser Elementlerin Neodimyum(III)Hidroksit İle Birlikte Çöktürülmesi

Neodimyum (III) Hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözelti hazırlandı. Model çalışmalar 25 mL hacimli santrifüj tüplerinde gerçekleştirildi. Bir balon jojeye 20 μg Fe(III), Ni(II), Mn, Cu, Co, 10 μg Cd(II), 40 μg Pb (II) oranlarında alınarak ara stok çözeltisi hazırlandı. Model çözeltiye; 10 mL saf su, 0,8 mL ara stok, 1mL % 0.1 Nd^{3+} çözeltisi, ilave edildi ve son olarak 0.1 M NaOH çözeltileriyle pH’sı 12.0’a ayarlandı, hacim 25 mL’ ye tamamlandı.. Model çözelti 3000 rpm’de 20 dakika santrifüjleme yapıldıktan sonra çökelek dekantasyon ile ayrıldı. Bu çökeleği çözmek amacıyla 0.5 mL der. HNO_3 ilave edildi. Saf su ile son hacim 10 mL olacak şekilde balon jojeye alındı. Son çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle her bir analit iyonunun geri kazanma veriminin, pH değişimi, Neodimyum(III) miktarı, örnek hacmi, çökelek oluşum süresi, gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi;

$$\% \text{ Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim} \times 100}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}}$$

şeklinde ifade edilir. Burada bulunan derişim; çökelek dekante edilip 0.5 mL derişik nitrik asitte çözüldükten sonra 10 mL' lik hacme alınan çözeltideki metal iyonunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise %100 olarak birlikte çöktürme gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir. Deneysel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % Geri kazanma değeri hesaplanmıştır.

3.2.3. Alevli Aas İle Elementlerin Doğrudan Tayinine Neodimyum Derişiminin Etkisi

Neodimyum (III) hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirildiği son çözeltide neodimyum (III) ana matriks olacaktır. Bu sebeple, alevli AAS ile analit iyonlarının doğrudan tayinine neodimyum(III) derişiminin etkisi incelendi. Model Çözelti Absorbansı x 100 / Referans Absorbansı oranından geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

3.2.4. pH Etkisi

Neodimyum (III) iyonunun ve tayin edilecek metallerin hidroksitleri halinde çökmesi ortamın pH'sına da bağlı olduğundan, eser elementlerin neodimyum(III) ile hidroksitleri şeklinde birlikte çöktürülmesine pH' nın etkisi incelendi. Geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 4.1' de verilmiştir. Model çözeltilere ilave edilen neodimyum(III) miktarı 1 mg'dır. Çökelek oluşumu bekleme süresi 10 dk' dır. Yapılan deneyde paralel sayısı üçtür. Fe(III), Pb(II), Ni(II) Co(II), Mn(II), Cu(II), Cd(II) iyonlarının geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. pH 8- 12 aralığında tayini yapılan metallerin geri kazanılma değerlerine pH' ın etkisi araştırıldı.

3.2.5. Neodimyum(III) Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde kullanılan Neodimyum(III) miktarının incelenen eser metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. Bekleme süresi 10 dakika olarak belirlendi. Optimum şartlarda 0–3.0 mg aralığında değişen miktarlarda Neodimyum(III) Hidroksit eklenerek birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de gösterilmiştir.

3.2.6. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Neodimyum(III) Hidroksit ile birlikte çöktürme çalışmalarında yöntemin optitimizasyonu ile ortamın pH'ı ve Neodimyum(III) Hidroksit miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Belirli miktarda analit ve Neodimyum(III) Hidroksit içeren örnek çözeltiler 3 paralel olmak üzere farklı sürelerde bekletilip (0-30 dk.) santrifüjlendikten sonra dekante edilmiş ve çökelek çözülüp ölçülmüştür. Analitlerin geri kazanılmasında çökelek oluşum süresinin geri kazanıma etkisi Tablo 4.1' de gösterilmiştir.

3.2.7. Santrifüjleme Süresinin Etkisi

Fe(III), Pb(II), Ni(II) Co(II), Mn(II), Cu(II), Cd(II) iyonlarının kantitatif tayinleri için santrifüj süresinin etkisi İncelenmiştir. Bu çalışmada optimize edilmiş miktarlarda %0.1'lik Neodimyum(III)Hidroksit eklenen model çözeltilerin pH sı 12 ye ayarlandıktan sonra 3000 rpm (devir/dk) santrifüj hızında farklı sürelerde (2-30dk) çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

3.2.8.Matriks iyonlarının Etkisi

Bazı alkali ve toprak alkali katyonların ve anyonların (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{2-}) ve bazı geçiş metallerinin (Fe, Ni, Mn, Mg, Zn Pb, Co, Cd) geliştirilen neodimyum(III) ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanımları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

3.2.9. Örnek Hacminin Etkisi

Yapılan optimizasyon çalışmalarında örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (50-1000 mL) model çözeltilerin neodimyum(III)hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışma esnasında 50 mL örnek hacimleri için santrifüj cihazı kullanılmıştır.100–1000 mL arasındaki örnek hacimleri için ise membran filtreli süzme düzeneği kullanılmıştır. Bu süzme düzeneği, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, membran filtre ve nuçe erleni ile su trompundan oluşmaktadır. Gözenekli disk süzme hunisinin altta bulunan parçasına yerleşmiştir. Kullanılan membran filtre bu gözenekli disk üzerine disk yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra yerleştirildi. Yerleştirme sırasında Sartorius marka selüloz asetat membran filtrenin (çapı 47 mm ve gözenek büyüklüğü 0.45 mikron) kaydırılmadan disk üzerine tam yerleşmesi

sağlandı. Membran yerleştirildikten sonra huninin ikinci parçası birincisi üzerine sağlam bir şekilde yerleştirildi. Bu işlemlerden sonra düzenek süzme işlemine hazırlandı. Model çözeltiler su trompu yardımıyla bu sistemden geçirilmesiyle analit çökeleği membran filtre üzerinde kaldı. Membran filtre ile çökelek dikkatli bir şekilde behere alındı ve üzerlerine 0.5 mL derişik nitrik asit ilave edilerek 80 °C’de membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 10 mL’ ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.3’ de grafik olarak verilmektedir.

3.2.10. Gözlenebilme Sınırı

Tayin edilen analit iyonlarının gözlenebilme sınırlarının belirlenebilmesi için 10 paralel 500 mL kör örneği üzerine geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL ye tamamlandı. Çalışılan kör değerlerinin ortalamalarının standart sapmalarının üç katı eklenerek zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle tayin edilen analit iyonları için gözlenilebilme sınırı değerleri hesaplandı. Yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.4’ de verilmiştir.

3.2.11. Çeşme suyu ve Menengiç Otu Örneklerinden Analitlerin Geri Kazanılması

Neodimyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit ekleyip geri kazanılabilirliği test tayin edildi. Gerçek örnek olarak Talas çeşme ve kuyu suyu, menengiç otu örnekleri kullanılmıştır. Örneklerimizin üzerine Fe, Ni, Cd’ dan 5, 10,15 µg, Pb ’den ise 10, 20,30 µg eklendi. Yöntem uygulandı ve son hacimde bulunan analitler AAS’de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.5’ de verilmektedir.

3.2.12. Geliştirilen Yöntemin Doğruluğunu Belirlemek İçin Standart Referans Madde Analizi Yapılması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem **1570A** Spinach leaves ve TMDA 54.4 fortified lake water standart referans maddelerine uygulandı. Bu amaçla katı standart referans maddeden (**1570A** Spinach leaves) 0.5 g tartılıp behere alındı. Üzerine 10 mL derişik HNO₃ eklenip ısıtıcı tabla üzerinde 130°C’ de kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutulup üzerine 3 mL derişik H₂O₂ eklenip yeniden kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Örneklerin hacmi 25 mL’ ye tamamlandı ve tanımlanan birlikte çöktürme yöntemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da verilmiştir. TMDA 54.4 fortified lake water standart referans maddesinden ise 25 mL’lik kısımlar alınarak geliştirilen birlikte çöktürme yöntemleri uygulandı. İlgili elementlerin tayini AAS ile yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.7’ de verilmiştir.

3.2.13. Çeşitli Su, Gıda ve Şifalı Bitki Örneklerine Yöntemin Uygulanması

Farklı çeşitte atık su örneklerinin, kuyu suyunun 200 mL’sine ve çeşitli gıda örneklerine doğrudan yöntem uygulandı. Alınan 200 mL su örnekleri üzerine 1 mL %0.1’lik neodimyum(III) çözeltisi ilave

edilip pH'sı 12'ye ayarlandı. Hazırlanan örnekler membran filtreli süzme düzeneğinden geçirildi ve filtre üzerinde kalan çökelekler 0.5 mL der.HNO₃ ilavesiyle ısıtıcıda yakılarak kuruluğa yakın uçuruldu. Son hacim 5 mL' ye tamamlanarak AAS'de tayin edildi. Şifalı bitki örnekleri 110°C' de 2 saat kurutulup, öğütüldü. Bu örneklerden 1. 0 g tartılıp behere alındı. Üzerine 10 mL derişik HNO₃ eklenip ısıtıcı tabla üzerinde 130°C' de kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutulup üzerine 3 mL derişik H₂O₂ eklenip yeniden kuruluğa yakın buharlaştırıldı ve tanımlanan birlikte çöktürme yöntemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8' de verilmiştir.

4. BULGULAR

Birlikte çöktürme yönteminin uygulanmasında optimum şartların belirlenmesi için çöktürücü reaktif olarak neodimyum(III) kullanılarak tayin edilecek Fe, Ni, Cd, Co, Mn, Cu, Pb elementleri için optimum şartların belirlenmesinde bir dizi çalışma yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları aşağıdaki şekil ve tablolarla verilmektedir.

4.1. ALEVLİ AAS İLE ELEMENTLERİN DOĞRUDAN TAYİNİNE NEODİMYUM(III) DERİŞİMİNİN ETKİSİ

Neodimyum(III) hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirildiği son çözeltide neodimyum(III) ana matriks olacaktır. Bu sebeple, alevli AAS ile analit iyonlarının doğrudan tayinine neodimyum derişiminin etkisi incelendi. Referans olarak neodimyum içermeyen çözelti absorbandsı alınarak, artan neodimyum varlığında elde edilen analit absorbandslarına yüzde oranları Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

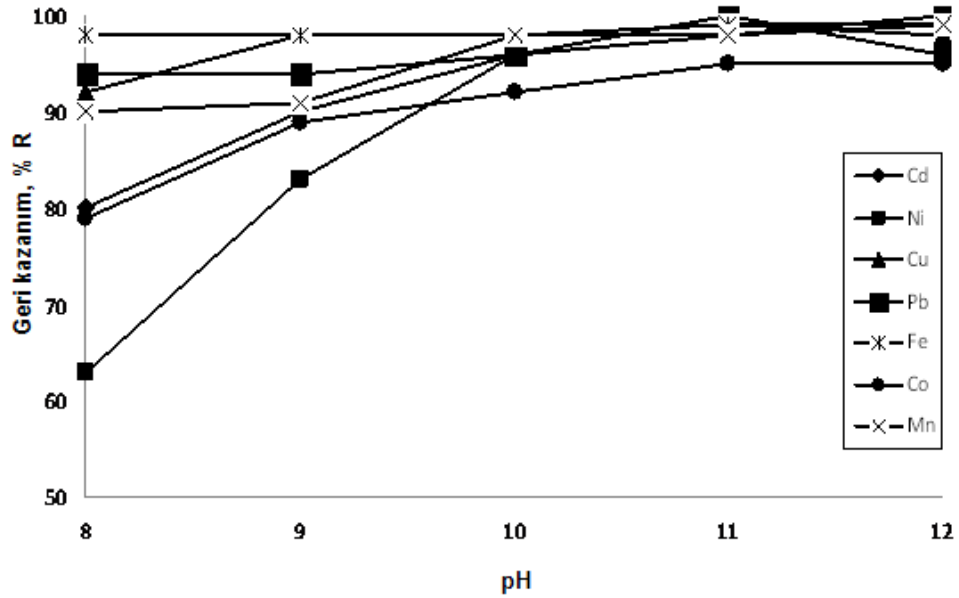
Tablo 4.1. Analitlerin doğrudan tayininde neodimyum(III) derişiminin etkisi

Neodimyum Derişimi (mg/ L)	Model Çözelti Absorbansı x 100 / Referans Absorbansı						
	Fe	Ni	Co	Mn	Cd	Cu	Pb
2500	95±3	97±1	97±2	97±2	98±2	95±3	97±2
5000	96±3	98±2	97±2	97±2	98±1	96±3	98±2
7500	96±3	100±0	98±1	99±1	99±1	98±2	98±1
9000	98±2	100±0	101±1	100±0	99±1	98±2	99±1

$x \pm$ standart sapma

4.2. ANALİTLERİN NEODİMYUM(III) İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRÜLMESİNDE pH'NIN ETKİSİ

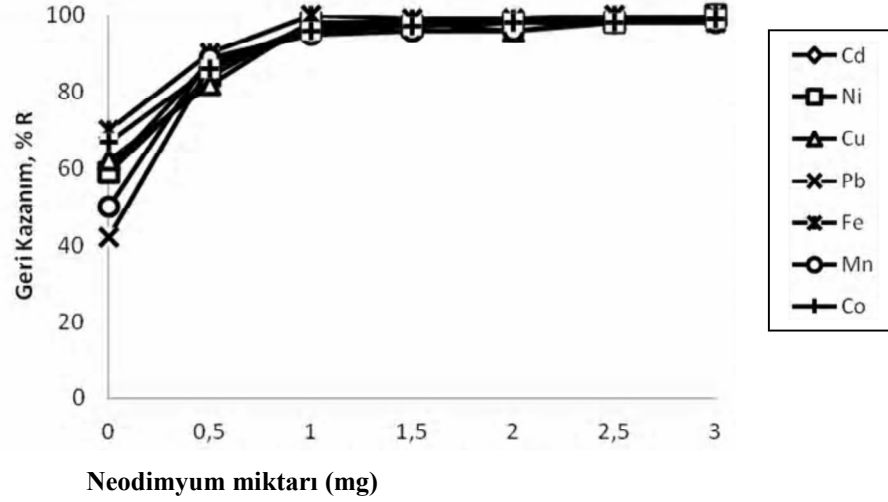
Yapılan deneysel çalışmalarda da pH 11 ve 12 de analitlerin geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. pH 8, 9 ve 10'da analit iyonlarının bazılarının geri kazanma değerleri kantitatif değildir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 12'de devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.1. Geri Kazanma Değerlerine pH'nın Etkisi (N=3)

4.3. NEODİMYUM(III) MİKTARININ GERİ KAZANIMA ETKİSİ

Neodimyum(III) ilavesi olmadan yapılan deneysel çalışmalarda (%) geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı tabloda görülmektedir. Daha sonra 0.0 ile 3.0 mg aralığında neodimyum(III) ilavesiyle oluşan neodimyum(III) hidroksit oluşumu ile tayin edilen elementlerin geri kazanma değerlerinin kantitatif (%95-%100) olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel çalışmalarımızda neodimyum(III) kullanımının gerekliliğini göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda çalışmalarımız 1 mg neodimyum(III) ilavesiyle devam etmiştir.



Şekil 4.2. Tayin Edilen Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Neodimyum (III) Miktarının Etkisi (N=3)

4.4. ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ

Tablo 4.1.'de de görüldüğü gibi, çökelek bekleme süresinin analit geri kazanımları üzerinde etkisi incelenmiştir. Yöntemin çalışıldığı pH değeri ayarlandığı anda çökeleğin oluştuğu ve analitlerin de aynı zamanda çöktürücü reaktif ile birlikte çöktüğü fakat 5'inci dakikadan sonra kantitatif değerler elde edildiği tabloda görülmektedir. Optimum çökelek oluşum süresi 10 dk olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Çökelek Oluşum Süresinin Geri Kazanıma Etkisi (N=3)

Süre (dk)	Geri kazanım (% R)						
	Cu	Co	Pb	Cd	Mn	Ni	Fe
0	84±3	93±3	88±4	93±2	87±3	83±2	94±2
5	98±2	96±3	96±1	96±2	96±2	94±1	98±1
10	96±2	98±2	95±1	95±3	97±1	97±1	98±2
20	95±1	95±2	96±2	98±2	95±1	98±1	100±2
30	95±1	96±1	98±1	98±1	96±1	99±1	98±1

x ± standart sapma

4.5. SANTRİFÜJLEME SÜRESİNİN GERİ KAZANMAYA ETKİSİ

Yapılan bu çalışmada santrifüj süresinin analitlerin geri kazanma değerlerine etkisi incelenmiştir. 10 uncu dakikadan sonra kantitatif değerler elde edilmiştir. Co ve Ni metalleri 10'uncu dakikada kantitatif olmadığı için optimum santrifüjleme süresi 20 dk olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Santrifüj Süresinin Geri Kazanıma Etkisi (N=3)

Süre(dk)	Geri Kazanım (% R)						
	Cu	Co	Pb	Cd	Mn	Ni	Fe
2	93±2	81±1	85±3	92±2	84±2	80±2	90±2
5	95±1	86±2	90±2	93±2	86±2	82±2	92±2
10	97±1	89±2	93±1	96±1	91±1	87±1	96±1
20	98±2	94±1	97±1	97±2	96±1	95±1	98±2

30	100±1	96±2	98±1	99±1	99±1	99±1	100±1
----	-------	------	------	------	------	------	-------

x ± standart sapma

4.6. MATRİKS İYONLARI ETKİSİ

K⁺, Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺², Cl⁻ iyonları için doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş metallerinin (Fe⁺², Ni⁺², Al⁺³, Pb⁺², Cr⁺³, Co⁺², Cd⁺²) ise eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. Matris İyonlarının Geri Kazanmaya Etkisi (N=3)

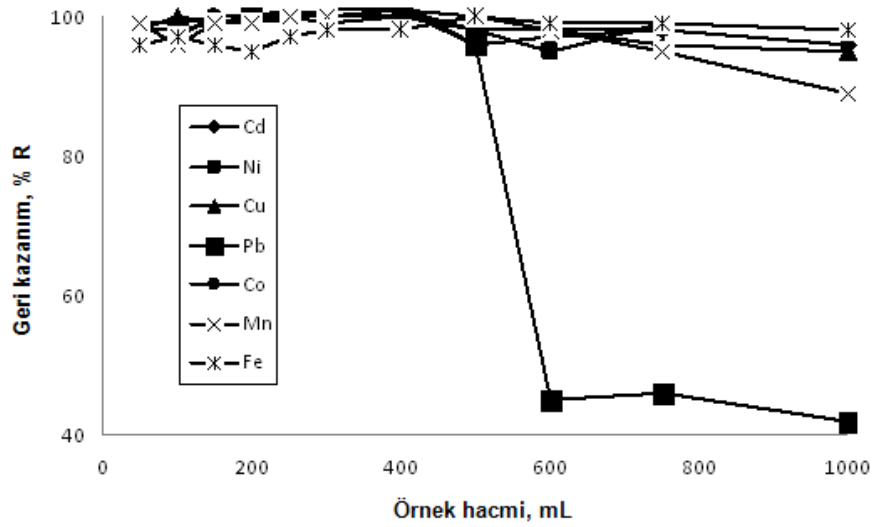
			Geri Kazanım (%)						
Fe ³⁺	Derişim (µg/mL) *	Eklenen Madde	Pb	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cd
Na ⁺	20000	NaNO ₃	100±1	96±1	99±2	100±1	102±1	95±1	97±1
Cl ⁻	10000	NH ₄ Cl	95±1	94±2	94±2	95±1	100±2	97±1	94±2
K ⁺	5000	KNO ₃	98±2	100±1	100±2	101±2	98±1	96±1	98±1
Mg ²⁺	3000	Mg(NO ₃) ₂	100±1	99±2	98±2	98±2	98±1	99±2	99±1
Ca ²⁺	5000	CaCl ₂	96±1	95±2	98±2	95±1	96±2	95±1	94±2
SO ₄ ²⁻	2000	Na ₂ SO ₄	95±2	96±2	94±2	93±1	95±2	95±1	96±1
Zn ²⁺	20	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	98±1	96±2	100±2	95±1	99±1	94±1	99±2
Pb ²⁺	20	Pb(NO ₃) ₂	-	97±3	95±2	95±1	96±1	96±1	95±2
Cu ²⁺	20	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	95±2	-	94±2	95±2	99±2	93±2	100±2
Ni ²⁺	20	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100±1	98±2	-	98±2	98±1	96±1	98±1
Co ²⁺	10	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	99±1	95±1	96±2	-	95±2	95±2	97±2
Fe ³⁺	20	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99±1	102±3	96±2	96±2	-	95±2	101±1
Mn ²⁺	10	MnSO ₄ .H ₂ O	102±2	98±3	95±1	95±2	99±1	-	99±0
Cd ²⁺	10	Cd(NO ₃) ₂	99±1	95±2	96±2	96±1	95±2	98±1	-

*x ± standart sapma

4.7. ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ

Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil.4.3’de verilmiştir. Fe(III), Ni(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Cu(II) 1000 mL’ye, Pb (II) 500 mL’ye, Mn(II) ise 750 mL’ye kadar ise kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu hacimlerin üzerinde geri kazanım değerleri düşmektedir. Çözeltiler son hacmi olarak 5mL ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 500 µL derişik nitrik asitte çözülen çökeleğin hacmi 10 mL’ye tamamlanmıştır.

Bu değerler göz önüne alınarak hesaplanan zenginleştirme faktörleri; değerleri Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) için 200, Mn(II) için 150, Pb(II) için 100 dür.



Şekil 4.3. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi (N=3)

4.8. GÖZLENİLEBİLME SINIRI

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırı tayini için 500 mL 10 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Tayin edilen analitlerin gözlenebilme sınır değerleri ($\bar{x}_{ortalama} + 3S/Z.F.$) hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 4.5.Gözlenebilme Sınır Değerleri

Analit	Gözlenebilme Sınırı (µg/L)
Cu	0.8
Pb	3.3
Ni	2.0

Mn	3.1
Fe	1.5
Cd	0.2
Co	1.5

4.9. ÇEŞME SUYUNA VE MENENGİÇ OTUNA EKLEME YÖNTEMİ

Birlikte çöktürme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit ekleyip geri kazanılabilirliğimizi test etmek amacıyla alınan, 500 mL çeşme suyuna ve 1.0 g alınan menengiç otu örneğine 5, 10, 20, 40 µg analit eklenerek geliştirilen yöntem uygulandı. Metodun elde edilen sonuçlar kantitatifdir. Geri kazanma değerleri %92-%102 kantitatif değerleri arasındadır. Sonuçlar Tablo 4.5’de gösterilmektedir.

Tablo 4.6. Menengiç Otuna Ve Çeşme Suyuna Ekleme (N=6)

Analit	Eklenen, µg*	Çeşme Suyu		Menengiç Otu	
		Bulunan,µ g	Geri Kazanım, %	Bulunan, µg	Geri Kazanım, %
Co	0	GSA	-	GSA	-
	5	4.9±0.1*	98±2	4.85±0.2	97±4
	10	9.8±0.3	98±3	9.9±0.1	99±1
	20	19.5±0.5	97±3	19.8±0.5	99±3
	40	38.9±1.0	97±3	39.0±1.0	98±3
Cu	0	GSA	-	GSA	-
	5	4.8±0.2	96±4	4.9±0.1	98±2
	10	9.8±0.1	98±1	9.9±0.2	99±2
	20	20±1.0	100±5	19.4±1.0	97±5
	40	40.3±0.2	101±1	38.1±1.0	95±3
Cd	0	GSA	-	GSA	-
	5	4.85±0.1	97±2	5.0±0.1	100±2
	10	10±1.0	100±1	10±1.0	100±1
	20	20±0	100±0	19.0±1.0	95±1

	40	39.2±1.0	98±3	39.6±1.0	98±3
Fe	0	GSA	-	8.7±0.3	-
	5	5.1±0.2	102±4	13.2±0.2	92±4
	10	10.1±0.4	101±4	19.1±0.5	101±5
	20	19.8±0.5	99±3	27.8±1.0	96±5
	40	40.0±1.0	100±3	47.2±1.2	96±3

Tablo 4.6. Menengiç Otuna Ve Çeşme Suyuna Ekleme (N=6) (devamı)

Analit	Eklenen, µg*	Çeşme Suyu		Menengiç Otu	
		Bulunan, µg	Geri Kazanım, %	Bulunan, µg	Geri Kazanım, %
Mn	0	GSA	-	7.7±0.4	-
	5	5.0±0	100±0	12.4±0.2	94±4
	10	10±0.2	100±2	17.5±0.2	98±2
	20	19.2±0.2	96±1	26.2±1.0	94±5
	40	39.0±1.0	98±3	45.9±1.2	96±3
Ni	0	GSA	-	GSA	-
	5	5.0±0	100±0	5.0±0	100±0
	10	9.5±0.5	95±5	9.6±0.4	96±4
	20	19.8±0.4	99±2	20.0±0.5	100±3
	40	39.4±1	98	39.7±0.5	99±2
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	5	4.9±0.1	98±2	5.0±0	100±0
	10	9.9±0.2	99±2	9.8±0.2	98±2
	20	19.8±0.2	99±1	19.7±0.4	98±2
	40	39.2±1.0	97±3	40.2±0.7	101±2

GSA: Gözlenebilirlik sınırının altında, *x ± standart sapma

4.10. STANDART REFERANS MADDE ANALİZİ

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem (TMDA 54.4, Spinach leaves, NIST 1570a spinach leaves) iki standart referans maddeye uygulanmıştır.

Tablo 4.7. TMDA 54.4 Göl suyu standart referans madde analizi (N=3)

Analit	Sertifika Değeri($\mu\text{g/L}$)*	Bulunan Değer($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım(%)
Cu	443	439 $\pm$ 7	99
Pb	514	488 $\pm$ 13	95
Mn	275	264 $\pm$ 8	96
Cd	158	152 $\pm$ 5	96
Co	309	292 $\pm$ 8	94
Ni	337	320 $\pm$ 8	95
Fe	382	363 $\pm$ 9	95

*x $\pm$ standart sapma

Tablo 4.8. NIST 1570a Ispanak Yapağı standart madde analizi (N=3)

Analit	Sertifika değeri($\mu\text{g/g}$)*	Bulunan Değer $\mu\text{g/g}$	Geri Kazanım %
Cu	12.2	11.9 $\pm$ 0.3	98
Mn	75.9	73.6 $\pm$ 2.0	97
Cd	2.89	2.8 $\pm$ 0.1	97

Co	0.39	GSA	-
Ni	2.14	GSA	-

GSA: Gözlenebilirlik sınırının altında, *x ± standart sapma

4.11. ÇEŞİTLİ SU VE ŞİFALI BİTKİ ÖRNEKLERİNE YÖNTEMİN UYGULANIŞI

Çeşitli su örneklerinin 200mL sine ve şifalı bitki örneklerine, analit eklemeden direk olarak yöntem uygulanarak yapılan bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.9’da verilmektedir.

Tablo 4.9. Yöntemin Su ve Gıda Örneklerine Uygulanması (N=6)

Örnek	Pb	Cu	Fe	Ni	Cd	Co	Mn
	µg/L*						
Kuyu suyu	GSA	24 ± 2	38 ± 2	GSA	GSA	GSA	18 ± 1.4
Özcan metal kaplama atık suyu	409 ± 13	102 ± 7	1487 ± 32	776 ± 15	12 ± 2	276 ± 9	63 ± 5
Metal kaplama atık suyu	682 ± 17	792 ± 18	1723 ± 35	458 ± 11	87 ± 6	450 ± 11	1076 ± 30
Metal kaplama atık suyu(2)	1012 ± 22	4 ± 0	120 ± 12	9 ± 1	2 ± 1	15 ± 1	9 ± 0
	µg/g						
Enginar	8 ± 0	21 ± 3	212 ± 12	9 ± 1	GSA	3.2 ± 3	43 ± 4

Hunnap	GSA	GSA	6 ± 0	GSA	GSA	GSA	GSA
Kırkkilit	GSA	GSA	30 ± 1	GSA	GSA	GSA	GSA
Ebegümece	GSA	6 ± 1	24 ± 1	7 ± 1	GSA	5.2 ± 0.4	23 ± 1
Menengiç	GSA	GSA	9 ± 1	GSA	GSA	GSA	8 ± 0

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $*x \pm$ standart sapma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Zenginleştirme yöntemleri eser elementlerin tayin edilmesinde kullanılan daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılması için kullanılan meotlardır. Zenginleştirme için sıkça kullanılan teknikler; iyon değıştirme, elektrobiriktirme, sıvı sıvı ekstraksiyonu, adsorbent ekstraksiyonu ve birlikte çöktürmedir. Sulu bir çözeltide 1mg/L düzeyden daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme yöntemleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi neredeyse mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementlerin oluşturacağı bileşğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa da, çözeltinin aşırı doygun olması, kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktartlı çökelekler, geleneksel çöktürme yöntemlerinin kullanımını engeller. Bu nedenlerle, genel olarak eser elementlerin çöktürülmesi ve matriks bileşenlerinin çözeltide kalmasına dayanan birlikte çöktürme yöntemi hem etkin hem de basit bir yöntemdir.

Bu çalışmada, birlikte çöktürme yöntemi ile bazı eser elementlerin tayin öncesi zenginleştirilmeleri için neodimyum(III) çöktürücü reaktifi kullanıldı ve çözeltide bulunan analitler atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde pH, reaktif miktarı, örnek hacmi ve yabancı iyon (matriks) gibi analitik parametreler incelenmiştir. Analitlerin kantitatif geri kazanma kriteri % 95- 105 geri kazanma değeri olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı.

Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1' de verilmiştir. Bu çalışmada model çözeltiye eklenen neodimyum miktarı 1mg'dır. Çökelek oluşması için 10 dakika beklenmiştir. Her bir pH değeri için üç paralel çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 11- 12'ye kadar analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Fe(III), Ni(II), Cd(II), Pb(II) Co(II), Mn(II), Cu(II) analit iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi incelendi. Model çözeltiler 5-30 dk. ve 1000-4000 rpm aralığında santrifüjlediler ve daha sonra dekante edilerek AAS'de ölçüldü. Santrifüjleme süresinin 20 dk da, santrifüj hızının ise 3000 rpm de optimum olduğu belirlenmiştir.

K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} gibi katyon ve anyonların geliştirilen neodimyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilen demir, kurşun, nikel, kobalt, mangan, bakır ve kadmiyum iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Bu iyonların, doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde bile analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisini incelemek için optimum şartlarda hazırlanan farklı hacimlerde (25-1000 mL) model çözeltilerin neodimyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. 25 mL den büyük hacimli çalışmalar olduğu için ise membran filtreli süzme düzeneği kullanılmıştır. Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. 500 mL' ye kadar tüm analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. 500 mL' den sonra kurşun; 750 mL' den sonra mangan iyonlarının geri kazanma değerleri kantitatif değildir. Bunun sonucunda zenginleştirme faktörleri demir, nikel, kobalt, bakır ve kadmiyum 200; kurşun 100; mangan 150 olarak belirlenmiştir.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınır tayinleri için 10 paralel 500 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5.0 mL ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.4' de verilmiştir.

Gözlenebilme sınırı değerleri ($\mu g/L$) Cu, Fe, Ni, Cd, Pb, Mn, Co için sırasıyla 0.8, 1.5, 2.0, 0.2, 3.3, 3.1, 1.5 olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile çeşme suyu ve menengiç otuna ekleme yapıldı. Deneysel kısım bölüm 3.2.10' da anlatılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.5' de gösterildiği gibi geri kazanım (%) değerleri % 95-100 arasındadır. Kantitatif sonuçlar elde etmemiz yöntemin doğruluğunu göstermektedir.

Neodimyum (III) birlikte çöktürme yöntemiyle; çeşitli atık su, kuyu suyu ve şifalı bitki örneklerinin doğrudan analizi gerçekleştirilmiştir. Elden edilen sonuçlar, ayırma yönteminin gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan Fe (III), Ni (II), Cd (II), Pb (III), Co (II), Mn (II), Cu (II), iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Deneysel işlemler sonucunda; geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma- zenginleştirme yöntemi olduğu belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Ezer M, Laçin A. Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş 2005; s. 6–20.
2. Soylak M. Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi Ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1993; s.15.
3. Rether A. Entwicklung und Charakterisierung Wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere Zurselektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Münih 2002; pp. 23.
4. Kamalak F. Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu Ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum Ve Bakırın Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş 2006; s. 630.
5. Bigersson B, Sterner O, Zimerson E. Chemie und Gesundheit Eine Verständliche Einführung in die Toxikologie. VCHV Verlagsgesellschaft, ISBN 3–527–26455–8, 1988.
6. Duffus JH, Worth HGJ. Fundamental Toxicology for Chemists. Cambridge, Royal Society of Chemistry Information Services, UK 1996.

7. European com. Dg env. E3 Project Env. E.3/ETU/2000/0058, Heavy Metals in Waste, Danimarka 2002.
8. Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri-I. İTÜ Metalurji Mühendisliği, 2004.
9. Dumiu G. Kirli Su El Kitabı. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 1975.
10. Blumenthoi S. et al. Inhibition of Na-F-glucose transport in kidney cortical cells by cadmium and copper: protection by zinc. *Tox. And App. Pharm.* 1994; 129: 177–187.
11. Jenkins KS. Effect of copper loading of prenatant calves on intracellular distribution of hepatic copper zinc iron and molybdenum. *J. Dairy Sci.* 1989; 72: 2346–2350.
12. WHO. Ammonia, Environmental Health Criteria, No.54, Geneva 1996.
13. Grace ND, Lee J. Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc And Zn supplementation on the elemental content of soft tissues and bone in sheep grazing ryegrass and a white clover pasture. *New Zealand J. Agr. Res.* 1990; 33: 635–647.
14. Mincezweski J, Chwastowska J, Dybesynski R. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis. Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982.
15. Kars A. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Ve AAS ile Tayinleri, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri 2007; s. 6–18.
16. Skoog DA, West DM, Holler FJ. Analitik Kimya Temelleri. Ankara 1991; pp. 87, 90–91.
17. Zhang L, Morita Y, Sakuragawa A, Isozaki A. Differential determination of trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel–pyrrolidine dithiocarbamate complex. *Anal. Chim. Acta* 2004; 508: 99–105.
18. Aydın F, Soylak M. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples, 2007; 73: 134–141.
19. Sun YC, Yang JY. Simultaneous determination of arsenic (III, V), selenium (IV, VI), and antimony (III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis 1999; 395: 293–300.
20. Elçi L, Saraçoğlu S. Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate. *Talanta* 1998; 45: 1305–1310.

21. Peker KDS, Turkoglu O, Soylak M. Dysprosium (III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters 2007; 73: 345–353.
22. Umashankar V, Radhamani R, Ramadoss K, Murty DSR. Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for KMnO_4 . 2002; 57: 1029–1038.
23. Tuzen M, Saygi KO, Soylak M. Separation and speciation of selenium in food and water samples by the combination of magnesium hydroxide coprecipitation-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination 2007; 71: 424–471.
24. Minamisawa H, Kuroki H, Arai N, Okutani T. Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1999; 398: 289–296.
25. Soylak M, Erdoğan N. Copper (II) rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazardous Met.* 2006; 137: 1035–1041.
26. Gopi KP, Mary GJ, Rambabu U, Prasada RT, Naidu GRK. Preconcentrative separation of chromium (VI) species from chromium (III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. *Talanta* 2004; 63: 541–546.
27. Jianbo S, et al. Determination of trace amounts of germanium by flow injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry with on-line coprecipitation. *Talanta* 2002; 56: 711–716.
28. Esteban AM, et al. Determination of trace metals in waters and compost by on-line precipitation coupled to flame atomic absorption spectrometry or ion chromatography. *Talanta* 1999; 48: 959–966.
29. Nakamura T, et al. Direct atomization atomic absorption spectrometric determination of Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb in water with zirconium hydroxide coprecipitation. *Analyst* 1994; 119: 1397–1401.
30. Akagi T, Haraguchi H. Simultaneous multielement determination of trace metals using 10 mL of seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with gallium coprecipitation microsampling technique. *Analytical Chemistry* 1990; 62: 81–85.

31. Hiraide M, Sheng CZ, Kawaguchi H. Coprecipitation of traces of heavy metals with indium hydroxide for graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.* 1991;7: 65–68.
32. Doner G, Ege A, Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta* 2005; 547: 14 – 17.
33. Kagaya S, Kosumi S, Ueda J. Differential pulse polarographic coprecipitation technique with indium hydroxide. *Anal. Sci.* 1994; 10: 83–87.
34. Fujino O. Determination of ytterbium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation and solvent extraction. *Anal. Sci.* 1991; 7: 889–892.
35. Sahin U, et al., Determination of trace metals in water samples by flame atomic absorption spectrometry after co-precipitation with in $(OH)^3$. *Chem. Anal.* 2005; 50: 529–537.
36. Ezer M, Kamalak FK. Maraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme, Özenleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini. *K. Maraş* 2006; s. 16–23.
37. Fang Z, Dong L. Flow injection on-Line coprecipitation preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.* 1992.
38. Frigge, CH, Jackwerth, E. Systematic investigation of multi-element preconcentration from copper by precipitation of the matrix of copper (I) thiocyanate. *Anal. Chem. Acta* 1991.
39. Brindle, D, Brindle E, Chun LX, Chen H. Rapid method for the determination of ultra-trace amounts of germanium in natural waters by hydride generation atomic emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1991.
40. Akagi T, Horaguci, H. Simultaneous multielement determination of trace metals using 10 ml of seawater spectrometry with gallium coprecipitation and microsampling technique. *Anal. Chem.* 1990.
41. Hiraide M, Usami T, Kawachi H. Minimization of the amount of indium carrier in coprecipitation for the determination of cadmium by graphite-furnace atomic absorption spectrometry *Anal. Sci.* 1992.
42. Vircavs M, Rone, V, Vircava D. Coprecipitation study of As (III), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution using 5-bromo and 2-methylthioquinoline-8-thiol. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994; 350, 650–651.

43. Sun YC, Yang JY, Tzeng SR. Rapid determination of molybdate in naturel waters by coprecipitation anad neutron activation anlysis. *Analyst* 1999; 124: 421–424.
44. Kujirai O, Yamada K. Application of kobalt amine complexes for the simultaneous determination of traces of As, Fe, Ti, V and Zr in high-purity cobalt metal by lanthanum hydroxide coprecipitation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996; 354: 428–431.
45. Esteban AM, et al. Determination of trace metals in waters and compost by online precipitation coupled to flame atomic absorption spectrometry or ion chromatography. *Talanta* 1999; 48, 959–966.
46. Kunç Ş. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler. Fırat Üniversitesi Yayınları, Elazığ 1994, Yayın No: 12.
47. Ebden L. An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach. Hayden, London, 1982, pp 42–57.
48. Bomba FD. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Kompleksometrik Titrasyonla Sütle Kalsiyum Miktar Tayini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 1998; s. 56.
49. Özkan T. Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu Ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt Ve Kromun Birlikte Çöktürme/Önzenginleştirme Ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş 2007; s 8–15.
50. Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ., Trabzon 1988.
51. Gündüz T. Kantitatif Analiz. Ankara 1997.
52. Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. 4th Edition 1995.