

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

**ALTININ KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Yunus Emre ÜNSAL**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2009
KAYSERİ**

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

**ALTININ KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Yunus Emre ÜNSAL**

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

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından
FBY-09-961 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

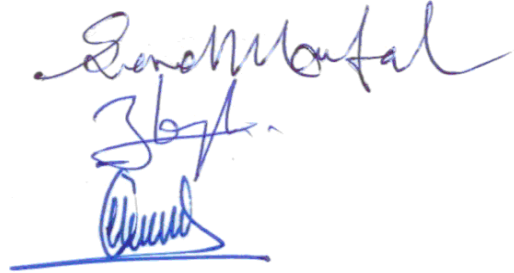
**Ağustos 2009
KAYSERİ**

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Yunus Emre ÜNSAL** tarafından hazırlanan:
“**Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz
tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek**
Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

03/09/2009

JÜRİ**İmza**

Başkan : Prof. Dr. Şenol KARTAL
Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK
Üye : Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

**ONAY**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 17/09/2009 tarih ve 2009/32-06 sayılı kararı
ile onaylanmıştır.

17/09/2009
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ.**Enstitü Müdürü**

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Değerli Hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında her konuda destek olan, yardımlarını esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Ali DURAN', değerli arkadaşım Bilim Uzmanı Ömer ERCAN'A teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar çalışmalarımda her türlü desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Zeki AYDIN ve Arş. Gör. Serkan ŞAHAN' teşekkür ederim.

“Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi (FBY-09-961)” başlık ve numaralı tez projesi ile tezimizi maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman her durumda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürler.

ALTININ KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRLMESİ**Yunus Emre ÜNSAL****Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü****Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2009****Tez danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK****ÖZET**

Bu çalışmada, anot çamuru ve maden örneklerinde eser düzeydeki altının tayini için katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Altın(III) iyonları çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak bazı anot çamuru ve maden örneklerinden ayrılmış ve zenginleştirilmiştir. Metal iyonları 0.1 M HCl ortamında kolonda çift duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra asetonda 1.0 M HNO₃ ile elüe edildi ve kantitatif geri kazanım sağlandı. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Yöntemin optimizasyonu için, ortamın HCl derişimi, elüent tipi ve derişimi, örnek hacmi, elüent ve çözelti akış hızları ve matriks iyonları gibi analitik parametrelerin yonteme etkisi araştırılmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde altın(III) için gözlenebilme sınırı 1.5 µ/L olarak bulunmuştur. Metod anot çamuru ve maden örneklerindeki altının tayinine uygulandı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, atomik absorpsiyon spektroskopisi, çift duvarlı karbon nanotüp, altın.

DETERMINATION OF GOLD(III) ION USING SOLID PHASE EXTRACTION AAS COMBINATION

Yunus Emre ÜNSAL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, August 2009

Thesis Supervisor: Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, a solid phase extraction method for preconcentration of gold(III) ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations has been investigated. A procedure for the preconcentration and separation of gold(III) ions from anode sludge and mine samples using a column filled with double walled carbon nanotubes (DWNTs) has been presented in this work. Quantitative recoveries were obtained for gold (III) ions on DWCNTs at 0.1 M HCl. Adsorbed gold on the column was eluted by 1 M HNO₃ in acetone. Flame Atomic Absorption Spectrometry is used for the determinations. For optimization of the method, the effects of some analytical parameters including concentration of HCl, eluent type, sample volume, flow rates of solution and eluent, matrix ions etc. were investigated. The detection limit for gold(III) was found as 1.5µg/L. The method was applied to the determination of gold in anode sludge and mine samples and reproducible results were obtained.

Keywords: Solid phase extraction, atomic absorption spectrometry, double walled carbon nanotubes, gold.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
KISALTMALAR	x i
 1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
 2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri	5
2.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri ve Gerekliliği.....	8
2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	15
2.3.1. Kirlilik.....	15
2.3.2. Örnek Miktarı.....	15
2.3.3. Eser Element Kaybı	15
2.3.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız.....	16
2.4. Katı Faz Ekstarksiyonu.....	16
2.4.1. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri.....	16
2.5. Karbon Nanotüpler ve Özellikleri.....	17

2.5.1.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi.....	19
2.5.2.Karbon Nanotüp Çeşitleri.....	20
2.5.3.Karbon Nanotüplerin Özellikleri	22
2.5.4.Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları.....	22
2.6. Altın Tayini	24
2.7. Anot Çamuru Hakkında Bilgi	27
2.7.1. Anot Çamurlarının Bileşimi ve Önemi	28
3. BÖLÜM	
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	30
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları	32
3.1.1 Işık Kaynakları	33
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları	33
3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	34
3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	34
3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları	35
3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	35
3.1.2. Atomlaştırıcılar	35
3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	35
3.1.2.2. Laminer Yakıcılar	37
3.1.2.3. Alevsiz Atomlaştırıcılar	38
3.1.3. Monokromatör.....	39
3.1.4. Alıcı	39
3.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini	39

3.1.5.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi	39
3.1.5.2. Standart Ekleme Yöntemi	39
3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	40
3.1.6.1. Matriks Girişimi	40
3.1.6.2. Fiziksel Girişimler	41
3.1.6.3. Kimyasal Girişimler	41
3.1.6.4. İyonlaşma Girişimi	42
3.1.6.5. Spektral Girişim	42
3.1.6.6. Zemin Girişimi	43
3.1.7. AAS ile Analiz	44
4. BÖLÜM	
DENEYSEL KISIM.....	46
4.1. Gereç.....	46
4.1.1. Kullanılan Cihazlar	46
4.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı.....	47
4.2. Yöntem.....	50
4.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	50
4.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu	50
4.2.3. HCl Derişimin Etkisi	51
4.2.4. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi.....	53
4.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi	54
4.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	54
4.2.7. Örnek Hacminin Etkisi	55

4.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi.....	56
4.2.9. Gözlenebilme Sınırının Belirlenmesi.....	57
4.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması	58
4.2.11. Yöntemin Katı Örneklerle Uygulanması	59
4.2.11.1. Maden ve Toprak Örneklerine Uygulanması	59
4.2.12. Anot Çamuru Örneklerine Uygulandı	60
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA VE SONUÇ	65
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	79

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 3.1. AAS’de Kullanılan Bazı Yakıcı -Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri	36
Tablo 4.1. Altın Standartlarının Derişimleri	49
Tablo 4.2. Altının Geri Kazanılmasına HCl’nin Etkisi.....	52
Tablo 4.3. Altının Geri Kazanılmasına Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi.....	53
Tablo 4.4. Örnek Akış Hızının Altın (III) Geri Kazanımına Etkisi.....	54
Tablo 4.5. Eluent Akış Hızının Altın (III) Geri Kazanımına Etkisi	55
Tablo 4.6. Örnek Hacminin Altının Geri Kazanımına Etkisi	56
Tablo 4.7. Altının Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi.....	57
Tablo 4.8. Çeşme Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması	58
Tablo 4.9. Maden Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması	58
Tablo 4.10. Sentetik Deniz Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması	59
Tablo 4.11. Maden ve Toprak Örneklerinde Altın (III) İyonlarının Geri Kazanılması .	60
Tablo 4.12. Anot Çamurlarında Bulunan Altın Derişimleri.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ**Sayfa no**

Şekil 2.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları	17
Şekil 2.2. Nanotüp'te Karbon Atom Ağı	18
Şekil 2.3. Çok Duvarlı Nanotüp	21
Şekil 2.4. Tek Duvarlı Nanotüp.....	22
Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.....	32
Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası	34
Şekil 4.1. Altının Geri Kazanılmasına HCl'nin Etkisi.....	52
Şekil 4.4. Altının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi	56

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
UV-VI	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
ΔI	: Çıkan Işın Şiddeti İle Giren Işın Şiddeti Arasındaki Fark
ΔC	: Konsantrasyonlar Arasındaki Fark
BS	: Bağlı Standart Sapma
GS	: Gözlenebilme Sınırı
TS	: Tayin Sınırı
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
TDNT	: Tek Duvarlı Nanotüp
ÇDNT	: Çift Duvarlı Nanotüp
ÇDKN	: Çift Duvar Karbon Nanotüp
TDKN	: Tek Duvar Karbon Nanotüp
OKL	: Oyuk Katot Lambası
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
DWNT	: Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PGE	: Platin Grubu Elementleri
ppm	: mg/L Düzeyinde Derişim
ppb	: $\mu\text{g/L}$ Düzeyinde Derişim
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Eser element analizlerini, hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişmeler önemli hale getirmiştir. Özellikle eser derişimde bulunan elementlerin, bulundukları ortamın özelliklerine önemli ölçüde etki ettiği anlaşıldıkça eser element analizlerinde önem kazanmıştır. Eser element analizleri, tıp, ziraat, elektronik, biyoloji, çevre kirliliği, ham madde ve kalite kontrolünde yoğun araştırma konusudur. Toprak, atmosfer, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamdaki eser elementler kimyasal çalışmalarla analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik, sağlık bilimi ve endüstride çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, magnetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklerinde de büyük öneme sahiptir. Bu alanlardaki problemlerin niteliğine ve tayin tekniğinin özelliğine bağılı olarak örnek hazırlama ve örneğin geçireceğı ön işlemler önemli araştırma alanlarındandır.

Eser elementler bulundukları ortamlarda ana bileşen yanında çok küçük derişimdedir. Eser element terimi, mg/L ya da µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser terimi, çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Genel olarak % 10^{-2} – 10^{-6} aralığına eser, % 10^{-6} 'dan daha küçük analitik derişimlerine ultra eser denilmektedir. Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Bulundukları ortamda ana bileşen yanında çok küçük derişimde olan eser elementler, aletli analiz yöntemi kullanılarak tayin edilirler .

Birçok aletli analiz yöntemiyle, eser elementlerin tayininde bozucu etkiler bulunmaktadır. Bu yüzden eser elementlerin tayin öncesinde bozucu bileşenlerden ayrılması gerekmektedir. Ayrıca aletli analiz yöntemlerinin gözlenebilme sınırlarından analiz ortamındaki analit derişimin düşük olması halinde, bir ön deriştirme işleme ihtiyaç vardır. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözültide yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir. Gerek doğru bir eser element analizine gerekse bir ayırma ve ön deriştirme yöntemine olan ihtiyaç bu alandaki çalışmaların iki önemli noktasını oluşturmaktadır.

Eser elementlerin, bulundukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla özütleme, birlikte çöktürme, elektrolitik biriktirme, aktif karbon üzerinde toplama, misel sistem ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirici veya adsorban reçinelerle gerçekleştirilen kromatografik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kendilerine özgü ve tayin basamağındaki tekniklere bağlı olarak bazı kısıtlamaları vardır [1].

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 ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir.

Bağlı olarak daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözültülerle çalışma olanağı sunması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygındır. Üstelik akışa enjeksiyonlu sistemlerle katı faz ekstraksiyonunun daha kolay kombine edilebilmesi diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, adsorpsiyon reçineleri ile dolgulu mini kolonla eser elementlerin zenginleştirilmesi çalışmaları, halen uygulama alanlarının genişletilmesi ve çeşitli analiz teknikleri ile birlikte kullanılmaları yönünde yoğun olarak devam etmektedir. Kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, Amborsorb 563 ve 572 reçineleri, Silikajel, C-18, C-60, C-70 gibi bir çok adsorban kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle Karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, safsızlık içermemeleri, poröz özellik göstermeleri gibi özellikler sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında katı faz üzerinde tutulan analitler uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir.

Au, Pd ve Pt gibi kıymetli metaller doğada az bulunan elementlerdir. Ekonomik değeri yüksek olan bu elementlerin analizi önemlidir. Bilhassa, özgün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle karmaşık teknik uygulamalar da kullanılmaktadır. Bu kullanımlar sıklıkla katalizör alanında çıkmaktadır. Otomobillerde katalitik konvörterlerin bünyesinde platin grubu elementler bulunmaktadır. Bu yüzden de elementlerin çevreye yayılması, otomobiller vasıtasıyla olabilmektedir. Au, Pt ve Pd kimya alanında çeşitli reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerde de bulunmaktadır. Metalurjik işlemlerde, özellikle elektrolitik saflaştırma işlemlerinde (bakır, çinko gibi) anot tabanında biriken çamurda bu elementler bulunabilmektedir. Diğer yandan yüksek saflıkta elde edilmesi gereken pek çok metalin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bu elementlerin varlığından etkilenmesi, bunların tayinini gerekli hale getirir [2, 3].

Bu çalışmada eser düzeydeki altının çeşitli ortamlardan deriştirilmesi ve ayrılması için “Çift Duvarlı Karbon Nanotüp”ü kolon dolgu maddesi olarak kullanarak katı faz ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için; HCl derişimin, elüent türü ve derişimin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelenmiştir. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Bu amaçla HCl içeren çözeltilerden altının geri kazanımları incelenmiştir. Geliştirilen yöntem; optimum şartlarda anot çamuru, altın madeni, toprak örnekleri ve su örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edilmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

“Eser Derişim” olarak kabul edilen değişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermektedir. 1940’lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. mg veya μ g düzeyindeki eser elementler, bulundukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında çok küçük derişimlerde [4-6].

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. 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 yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

Eser element analiz terimi, çok sayıda ve büyük miktarlarda bileşenlerin bulunduğu ortam içerisinde çok az miktarda bulunan elementlerin tayinin belirtmek için kullanılmaktadır. Eser analizde metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler ortam olarak belirtilebilir [2]. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır.

Eser element analizi kullanılan aletsel yöntemle göre, bazı problemlerle karşılaşılabilir. Bunları şöyle sıralayabiliriz; [2,3]

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak [2, 3].

Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır. Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Böyle durumlarda analiti hem uygun ortam içine almak, hem de küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır [2].

Deneyisel çalışmalar sonucu alınan sayısal değerler, yapılan deneyin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirleyecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel çalışmalarda karşımıza çıkan kavramlar şu şekilde tanımlanabilir:

Doğruluk: Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğin bir ölçüsüdür. Fakat gerçek değer genellikle bilinmediğinden sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı $|x_i - x_t|$ verir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas alınmalıdır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşımalıdır.

Tekrarlanabilirlik: Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliği olarak tanımlanır. En sık kullanılan ölçüsü bağıl standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısıdır.

Kesinlik: Sonuçların tekrarlanabilirliğini ifade etmektedir. Tamamıyla aynı yolla yapılan iki ya da daha çok ölçümün sayısal değerlerinin uyumu şeklinde tanımlanabilir. Tekrarlanabilirlik, analitik işlemlerin farklı aşamaları içinde istenebilir. Verilerin kesinliğinin belirtilmesinde birçok yöntem vardır. Bunlar ortalamadan sapma, ortalamadan bağıl sapma, aralık ve standart sapmadır.

Duyarlık: Derişime karşı sinyalin (I) değişimi, yani eğim ($\Delta I/\Delta C$) duyarlık olarak tanımlanır.

Tayin sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır TS değeri gözlenebilme sınırının bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az TS kadar bir derişim gereklidir.

Dinamik aralık: Sinyal derişim ilişkisinin doğrusal davranışı, genel olarak yüksek derişimlerde değişir, duyarlık azalır ve çalışma grafiği eğri bir yapı kazanır, lineer olan kalibrasyon eğrisinde sapmalar başlar. Çoğu yöntem için TS ile eğrilmenin başladığı noktanın arası, çalışma aralığı veya dinamik aralık olarak tanımlanır. Dinamik aralığın çok geniş olması eser, minör ve majör elementlerin çok elementli bir sistemde aynı anda tayin edilebileceklerini gösterir.

Dar bir dinamik aralık ise türlü element derişimlerinin farklı oranlarda seyretilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

Gözlenebilme sınırı: Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan T-testi ile belirlenebilir. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise kör ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belirli bir değerde köre göre önemli bir fark yapar ve T-testi ile belirlenen bu derişim değerine, gözlenebilme sınırı (GS) adı verilir. Derişim (C_L) veya miktar (q_L) olarak gösterilen gözlenebilme sınırı gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan X_L 'den türetilir. X_L değeri ise [7] :

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte X_{bl} ve S_{bl} sırası ile kör ölçümlerin ortalaması ve standart sapmasıdır. k ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür. ($k=3$). Gözlenebilme sınırı, bu X_L değerine karşılık gelen derişim olarak analitik eğriden elde edilir.

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer in başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır [1].

2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri ve Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir. Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Aksi taktir de gözlenebilir bir sinyal elde edilemez [1, 2].

Ayırma ve deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır.

1. Büyük örnek miktarlarıyla çalışabildiği için örneğin homojen olamamasından kaynaklanan hatalar önlenir.
2. Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
3. Ayırma işlemleriyle eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından standart ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
4. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştiği için zemin girişimleri azalır.
5. Seçimlilik artar.

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'lik 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.

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü [8, 9].

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

- 1. Makro – Mikro Ayırma:** Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
- 2. Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileşenler katı veya çözölmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
- 3. Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır [10-12] .

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 [12, 13].

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme işlemleri arasında elektrolitik biriktirme, uçurma, özütleme, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi sayılabilir. Bu işlemlerle uygulanan yöntemin seçiminde aşağıdaki bilgiler göz önüne alınmalıdır [2] ;

1. Ayırmayı izleyen tayin yöntemi,
2. İstenilen eser element sayısı,
3. Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü,
4. Örneğin büyüklüğü (hacim ve kütle bakımından) ,
5. Analiz edilecek örnek sayısı,
6. Eser elementin türü,
7. Ayırma için istenilen süre,
8. Laboratuvar imkanları ve maliyet.

Eser element analizi için kullanılan yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir [14].

Elektrolitik Biriktirme ile zenginleştirme: 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 sıyrma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Uçurma ile zenginleştirme: 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 (ETA-AAS)’de matriks ayrılması yaygındır.

Özütleme ile zenginleştirme: 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.

İyon Değiştirme ile zenginleştirme: Çözünmeyen katı materyaller olan iyon değiştiriciler yapılarında değişebilir anyon ve katyonlar bulundurulur. Yapısında değişebilir katyon içeren materyaller katyon değiştirici, anyon iktiva edenler ise anyon değiştirici olarak adlandırılır. İyon değiştiricilerin yapılarında bulunan iyonlar stokiometrik olarak karşı iyonla eşdeğer miktarda yer değiştirir.

Her ne kadar iyon değiştiriciler denince akla katı iyon değiştiriciler gelse de bu terim iyon değişimi yapabilen bütün maddeleri içermektedir [10]. Katyon değiştiriciler fonksiyonel grup olarak sülfonat ($-\text{SO}_3^-$), karboksilat ($-\text{COO}^-$), fenolat ($-\text{O}^-$), fosfonat ($-\text{PO}_3^-$) gibi grupları içermektedir. Katyon değiştiricinin özellikleri fonksiyonel grubun sayısına ve doğasına, iyonlaşma derecesi gibi özelliklere bağlıdır. Ticari olarak mevcut olan katyon değiştirici reçinelere örnek olarak Dowex 50W-X, (fonksiyonel grubu

SO_3^-), Amberlite 200 (fonksiyonel grubu $-\text{SO}_3^-$), Duolit CS-101 (fonksiyonel grubu $-\text{COO}^-$), Amberlite IRC-50 (fonksiyonel grubu $-\text{COO}^-$), Duolit C-63 (fonksiyonel grubu $-\text{PO}_3^-$) verilebilir.

Anyon değiştirici reçineler fonksiyonel grup olarak primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner aminleri içerirler. Kuvvetli baz tipi reçineler sık kullanılırlar. Bu reçinelere örnek olarak fonksiyonel grup olarak $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ grubu içeren Amberlite IRA-400, Dowex 1, Zerolit FF ya da $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ grubu içeren Dowex 2, Amberlite IRA-410 verilebilir [13].

ktrme ve Birlikte ktrme: Eser elementin çöktürme yöntemiyle ayrılması bileşiklerinin sulu fazda farklı çözünürlüklere sahip olması esasına dayanmaktadır [15]. ktrme yöntemi matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi şeklinde uygulanabilir. Matriksin ktrlmesinde fazla reaktif tüketimi ve eser element kaybı gibi dezavantajları vardır [16]. Fakat yine de zenginleştirilme amacıyla kullanılmıştır. rnek olarak gümüş metalindeki çeşitli eser elementler, matriks bileşeni olan gümüşün çöktürülmesi ile sulu fazda kalarak gümüşten ayrılmışlardır [13]. kelti oluşumu karışık ve yavaş bir işlem olup çekirdek oluşumu ile başlar. Çekirdek büyüyerek kristalleri oluşturur [15].

Birlikte ktrme ise eser elementlerin toplayıcı (kolektör) olarak adlandırılan çökeltilerde toplanması işlemidir. Bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile deneysel şartlara bağlı olarak birlikte çöktürme eser bileşenin kolektörün yüzeyinde adsorplanmış izomorf karışık kristal ve karışık kimyasal bileşik oluşumu ve hapsolme şeklinde oluşmaktadır [13-16].

Birlikte ktrme ile çok düşük konsantrasyonlardaki eser elementler ayrılabilmektedir [15]. Birlikte ktrme yöntemi istenilen elementin çok düşük konsantrasyonda olduğundan dolayı ktrlememesinden veya çökeltinin miktarının çok küçük olmasından dolayı direk olarak ktrlemediği durumlarda kullanılır [16]. Kolektörlerin (taşıyıcılar) bazı spesifik özellikleri olması gerekir. Bu zelliklerin başında istenen elementi tutması ve matriks elementlerini ise tutmaması gelmektedir. Diğer bir özellik ise kolektör matriks çözeltisinden kolay bir şekilde ayrılabilmelidir. Ayırma işlemi süzme ve yıkama ile yapılabil-diği gibi santrifüjleme ve flotasyon ile de

yapılabilmektedir. Ayrıca kolektörün saf ve kolay elde edilebilir bir madde olması istenir. Birlikte çöktürme farklı tekniklerle yapılabilir. En genel teknik olarak element taşıyıcı ve uygun çöktürücü (organik ya da inorganik) analiz edilecek çözeltiye katılır. Örneğin eser elementler $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzerinde bu elementin tuz çözeltisinin ve sodyum hidroksit ya da amonyak çözeltisinin ilavesi ile birlikte çöktürülür. İnorganik çöktürücü olarak çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfatları kullanılmaktadır.

Organik birlikte çöktürücüler ile yapılan çöktürmede, elementler değişik bileşikler halinde çöktürülebilir. Bunların en önemlilerinden biri olan şelat oluşumunda, şayet şelat suda çözünebilir bir yapıdaysa (ditiyokarbamatlar, ditizonlar gibi) ortama kimyasal olarak aktif olmayan organik birlikte çöktürücü katılır. Bundan sonra elde edilen şelatlar, organik çöktürücü olarak kullanılan aktif olmayan maddelere β -naftol, 2,4-dinitroanilin örnek olarak verilir. Bunlar suda çözünmediğinden çözeltiye etil alkoldeki çözeltileri halinde katılır. Sonra oluşan çökelti, eser elementin oluşmuş olan süspansiyonunu adsorplar [16].

Sorpsiyon: Bu zenginleştirme yöntemi gazların ve çözünmüş maddelerin katı veya sıvı sorbent ile sorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde adsorpsiyon, absorpsiyon, kimyasal sorpsiyon ve kapiler kondenzasyon mekanizmalarıyla sorpsiyon meydana gelebilmektedir [16-17]. Bu yöntem yüksek seçicilik ve yüksek zenginleştirme katsayısı sağlamaktadır.

Sorpsiyon yönteminde çeşitli sorbentler kullanılır. Bu sorbentlerin iyi adsorpsiyon gücü ve seçiciliğinin olması, kolay rejenere olması, kimyasal ve mekaniksel stabiliteye sahip olması istenir. Aktif karbon, gözenekli polimerler, kompleks oluşturan reçineler ve doğal polimerler (seluloz ve kitin gibi) bu yöntemde yaygın olarak kullanılan sorbentlerdir [16-17]. Sorpsiyon yöntemiyle zenginleştirme beç (batch) ya da kolon yöntemiyle yapılır. Beç yönteminde belirli miktardaki sorbent belirli hacimdeki analiz çözeltisi ile erlende belirli süre karıştırılır sonra süzülüp genelde desorpsiyon yapılır. Analit konsantrasyonu ölçülür. Kolon yöntemi olarak ise katı faz ekstraksiyonu çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sorbent dolgulu kolondan çözelti geçirilir. Kolonda tutulan analit elusyon çözeltisi ile geri alınır.

Daha sonra ise analit konsantrasyonu ölçülür. Sorpsiyon yönteminin otomatik şekli ise akışa enjeksiyon (flow injection) yöntemidir. Eser elementler aktif karbonun üzerinde bazı organik kompleksleştiricilerin varlığında etkili olarak tutunmaktadır. Fakat tek

metal iyonları da (Hg(II) ve Fe(III) gibi) hidroklorik asit çözeltilerinden aktif karbon üzerinden adsorplanmıştır.

Genelde belirli bir miktar aktif karbon ve kompleksleştirici reaktif içeren numune çözeltisi belirli bir süre karıştırıldıktan sonra süzülür. Uygun elüent ile elüe edilir ve AAS gibi bir cihazla adsorbat konsantrasyonu ölçülür. Kullanılan kompleksleştiricilere örnek olarak etil ksantat, dietil ditiyokarbamat, ditizon, 8-hidroksikinolin ve ksilenoloranj verilebilir.

Polistiren divinil benzen kopolimerleri (Amberlite XAD-1, XAD-2 ve XAD-4, Chromosorb-102, Bio-Rad SM-2), metilmetakrilat esaslı kopolimerler (Amberlite XAD-7 ve XAD-8, Bio-Rad SM-7) gibi polimerler eser organik maddelerin sulardan adsorpsiyonu için ve ayrıca kompleksleştirici reaktif ilave edilmiş numunelerden eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. XAD reçineleri eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun için önce analiz edilecek numuneye kompleksleştirici reaktif ilave edilerek metal iyonları kompleksleştirilir ve sonra XAD reçineleri ile zenginleştirme işlemi yapılır. Kullanılan diğer gözenekli polimerlere örnek olarak poliüretan köpükler, poli(klorotrifloroetilen) reçineleri verilebilir. Kompleks oluşturan adsorbanlar şelat reçineleri ve modifiye silika jeller olarak ikiye ayrılır. Şelat reçinelerinin en tipik örneği (Chelex-100) dür. Yapısında iminodiasetat şelat oluşturan fonksiyonel grubunu bulundurur. Bu reçine birçok geçiş metalini tuzlu ortamda seçici olarak adsorplar. Tipik kompleks oluşturan gruplar ligand atomu olarak O, N, S, P atomlarını içerirler. Ligand atomu O için fonksiyonel gruplar, (-OH, -COOH, -CH=O, -C=O, -O- (eter), -CONH₂ (amid), -NO, -NO₂, -PHO(OH), -PO(OH)₂); N ligand atomu için fonksiyonel gruplar (-NH₂, =NH, -N, -N=N- (azo), -C=N-OH (oxime), -N=C- (heterosiklik, shiff bazı); S ligand atomu için fonksiyonel gruplar, (-SH, -S-, C=S, -COSH (tiyokarboksilik), -CSSH (ditiyokarboksilik), tiyofen, -SCN); P ligand atomu için fonksiyonel gruplar , (=P- (alkil, arilfosfin)) dir. Şelat reçinesinin hazırlanması genelde iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak uygun fonksiyonel grubu polimerik destek materyalinin yüzeyine bağlamak, polimerik malzemeyi aktive etmek veya polimeri hazırlamaktır. İkinci basamak ise şelat oluşturabilen ligandı kondenzasyon veya kappling reaksiyonlarıyla immobilize etmektir.

Örnek olarak o-vanilintiyosemikarbazonun polistiren divinil benzen kopolimerine bağlanması verilebilir. Bu amaçla önce polimer nitrolanır sonra nitro grubu amine indirgenir sonra diazonyum tuzuna çevrilir ve o-vanilintiyosemikarbazon ligandı ile diazolanmış polistiren divinil benzen kopolimeri reaksiyona sokularak modifiye edilir [18]. Hazırlanan şelat reçinelerine örnek olarak 8-hidroksikinolin bağlı XAD-2, tiyoglukolik asit bağlı poli(akrilonitril)-divinil benzen kopolimeri, α -aminopiridin bağlı poli(feniletilen) polimeri, glisin bağlı selüloz, ditiyokarbamat bağlı selüloz gibi örnekler verilebilir. Silika jel esaslı şelat oluşturan reçineler silika jelin modifiye edilmesiyle elde edilir.

2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

2.3.1. Kirlilik

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Kirliliği belirleyebilmek için örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

2.3.2. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0.1-10 gramdır. Bu sıvı örnek için genelde 10–1000 mL'dir.

2.3.3. Eser Element Kaybı

Zenginleştirme esnasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelebilen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma, çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli adsorpsiyon sonucu oluşabilir. Bu faktörler bağlı hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

2.3.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniğı daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durumda hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktifin kullanılması ise kirlilik riskini arttırır.

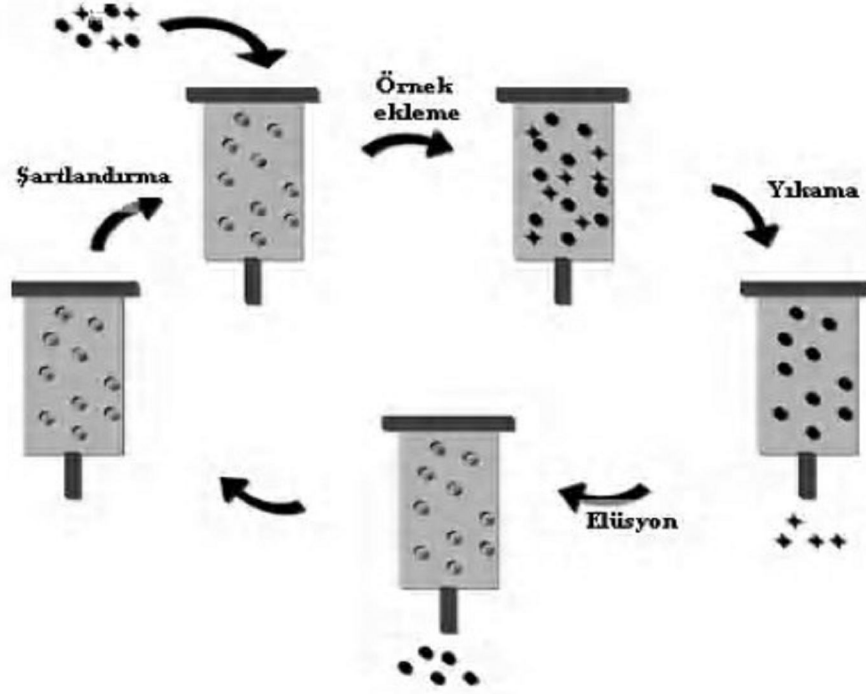
Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır [9, 19] .

2.4. Katı Faz Ekstraksiyonu

Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi elüsyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlite türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniğı daha yaygın kullanılmaktadır [20, 22].

2.4.1. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca şekil 2.1’de [14] gösterildiğı gibi yapılır.



Şekil 2.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları.

2.5. Karbon Nanotüpler ve Özellikleri

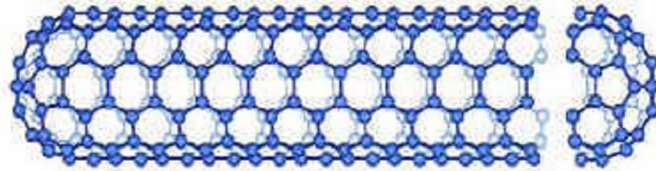
Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nanoteknolojinin doğmasına yol açtı ve çağımızın en öncelikli konularından biri oldu. Nanoparçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle teknolojide çok büyük bir kullanım alanı sunmaktadırlar. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüplerdir [22].

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılarıdır. Nanotüpler ilk olarak tek boyutlu kuantum teller için prototip olarak düşünüldüğünden çok büyük bir ilgi çekmiştir. Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle özellikle dayanıklılığı nedeniyle potansiyel kullanım alanları çoğaldı. Örneğin, karbon nanotüpler nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılabilir.

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. S. Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuştur. Bulunduğu zamandan bu yana birçok araştırmanın kaynağı olmuştur.

Bazı bilim adamları ise nanotüpleri Radushkevich ve Lukyanovich'in bulduğunu düşünmektedir. Bu iki Rus bilim adamı 1952'de Sovyet *Journal of Physical Chemistry* dergisinde 50 tane nanotüpün resmini yayınlamışlardır. Makale Rusça olduğu için ve yayınlanması Soğuk Savaş zamanına denk geldiği için makale diğer bilim adamları tarafından fark edilmemiştir [23, 24].

İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir ve bu durum şekil 2.2'de [22] görülmektedir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fulleren molekülünün yarısı ile kapanır. Tek-katmanlı (tek-duvarlı) nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çift-katmanlı (çift-duvarlı) ve çok-katmanlı (çok-duvarlı) nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Birçok teorik çalışma ile tek-katmanlı nanotüplerin özellikleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli, 1970'lerde Fransa da Orleans Üniversitesinde doktora tez çalışmasının bir bölümü olarak, Morinobu Endo tarafından hazırlanmıştır [22].



Şekil 2.2. Nanotüp'te Karbon Atom Ağı.

1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaştırma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde

etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir.

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde karbon nanotüplerin özelliklerinin araştırılmasına yol açtı. Gerçekten de araştırmacılar karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğunu bulmuşlardır [22].

2.5.1.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Ark Deşarjı: Karbon nanotüpler ilk defa bu yöntemle üretildi. Fulleren oluşması beklenen 100 amperlik ark deşarjı sistemindeki grafit elektrot kurumları incelendiğinde, karbon nanotüp yapılarına rastlandı. İlk keşfedilen yöntem olduğundan olsa gerek, çok uzun süre bu yöntem kullanıldı.

İlk makroskopik üretim ise, yine aynı yöntemle NEC Fundamental Research Laboratory'de yapıldı.

Bu yöntemle, 50 mikron uzunluğa kadar hem tek katmanlı hem de çok katmanlı karbon nanotüpler üretilmektedir.

Sistem şöyledir: Nötr atmosferde grafitten yapılmış, birbirine çok yakın iki elektrot arasında doğru akım uygulanır. Voltaj elektrotlar arasındaki gazı indirgemeye yeterli olmaktadır ve sonuçta iki elektrot arasında yaklaşık 100 A'lık bir akım oluşmaktadır. Anottaki karbon atomları buharlaşmakta ve katodda birirmektedir. Katot incelendiğinde ise amorf karbon, grafit nanoparçacıkları, fulleren, çok katmanlı nanotüpler gözlemlenebilmektedir. Aynı sistemde tek katmanlı nanotüplerin eldesinde ise anotta geçiş meteline (Co, Ni, Fe) doyurulmuş grafit kullanılmaktadır.

Lazer İle Buharlaştırma: Bu yöntemde de karbon buharlaştırılarak tek duvarlı nanotüpler (TDNT) elde edilmektedir. İlk verimli tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) üretimi bu yöntem ile olmuştur. Anlatılan 3 metoddan en pahalısıdır.

Sistem şöyledir: Geçiş metalleri ile doyurulmuş grafit, 1200 derecede tutulan ve içinden argon akan bir ocağın içinde bulunan yüksek güçte bir lazerin (genelde Nd:YAG lazeri) ışınlarına maruz bırakılmaktadır. Oluşan nanotüpler ocağın diğer ucunda toplanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı yüksek sıcaklık gerektirmesidir.

Kimyasal Buhar Yoğunlaştırması: Bu yöntemde metal katalizör parçaları (Ni, Co, Fe) içeren bir substrat hazırlanır. Oluşacak nanotüplerin çapları bu metal parçaların büyüklüğüne bağlıdır. Substrat 700°C' ye kadar ısıtılır. Nanotüp oluşumunu başlatmak reaktörün içine amonyak, azot, hidrojen gazlarından biri ve karbon içeren asetilen, etilen, etanol, metan gibi gazlar verilir. Karbon içeren gazlar katalizör parçanın yüzeyinde parçalanır ve katalizörün yanına yapışır; sonuçta metal katalizör etrafında nanotüp büyür. Ticari nanotüplerin çoğu bu yolla üretilir.

Bu yöntemin diğerlerine göre avantajları:

1. İstenilen yerde nanotüp üretilebilir, diğerlerinde rastgele yerlerde oluşan nanotüpler toplanır.
2. Dikey olarak nanotüp oluşturulabilen tek sistemdir [25, 26].

2.5.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Nanotüpler grafit yüzeyinin katlanması ile oluşur. Bir kaç grafit yüzeyi üst üste konulup katlandığında, iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler denir.

Çift duvar nanotüpler, adından da anlaşıldığı gibi, iki atom kalınlığındaki karbon nanotüpler. çift duvarlı karbon nanotüpler, eşeksenli tek duvarlı karbon nanotüplerin birleşmesiyle oluşan karbon nanotüplerin tek formudur.

Bu nedenle, çift duvarlı karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplerin esnekliğiyle, çok duvarlı karbon nanotüpler'lerin elektrikselsel ve termal kararlılığını sergiler, çok duvarlı karbon nanotüplerin ve tek duvarlı karbon nanotüplerin her ikisinin özelliklerinin karışımını içerir.

Northwestern Üniversitesi'nden iki araştırmacı, çift katmanlı karbon nanotüp üretimi için bir çözüm bulmuşlar. Yöntemin ismi ise yoğunluk gradient ultrasantrifigasyonudur. Yöntem tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüplerden, çift duvarlıları yoğunluk farkını kullanarak ayırmasıdır.

Çift duvarlı karbon nanotüp, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler arasında yapısal bir ara üründür. Muhtemelen çok duvarlı karbon nanotüplerin ve TDNT'lerin üretiminde en kolay yöntem kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi yada katalitik parçalanma

yöntemidir. Kimyasal buhar yoğunlaştırmada, ürün alüminyum gibi substratlarda metal nanopartiküllerle desteklenmesiyle hidrokarbon gazının kataliziyle oluşmaktadır. Buna karşın katalitik parçalanmada karbon hammaddesinin ve katalizörün her ikisinin formları öncü organometalinin termal parçalanmasını içerir.

Bu yöntemler, katalizör atomunun çapı, üretilen karbon nanotüpün tipiyle ilişkisi, öncelikli çift duvarlı karbon nanotüpün üretiminde katalizör çapının dikkatli kontrolü kolaylaştırması gibi önerileri paylaşır.

Flahaut ve arkadaşları [25], kimyasal buhar yoğunlaştırmasıyla Co-MgO bileşik tozları üzerinde çok duvarlı karbon nanotüpleri, çift duvarlı karbon nanotüpleri ve tek duvarlı karbon nanotüpleri sentezlemişlerdir fakat bu yöntemle katalizör çapının tam kontrolünü mümkün kılamamışlardır. Ren ve arkadaşları, kabinde ferrosen, tiyofen ve metanla 1100°C’de çift duvarlı karbon nanotüp iplerini sentezlemişlerdir [26]. Zhu ve arkadaşları kimyasal buhar yoğunlaştırması ile çift duvarlı karbon nanotüp üretiminde büyük kazanç sağlamayı başarmışlardır. Cumings ve arkadaşları, alüminyum buharı içerisinde demir tuzlarının yoğunlaştırılmasından katalizör türeterek ve bu katalizör üzerinde çift duvarlı karbon nanotüp hazırlamışlardır [27]. Chikkannavar ve arkadaşları; demir katalizörü kullanarak Si₃N₄/Si substrat üzerinde yalıtılmış çift duvarlı karbon nanotüpü sentezlemişlerdir [29].

Bir tek grafit yüzeyini kıvrarak ise tek duvarlı nanotüp (TDNT) elde edilir. TDNT'lerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır.

Katlama olayı ile oluşan tek ve çok duvarlı nanotüplerin farklı bir şekli ise şekil 2.3 ve 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Çok Duvarlı Nanotüp.



Şekil 2.4. Tek Duvarlı Nanotüp.

2.5.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel: Bağ tipi polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünemezler, genellikle kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücünde çözünemezler, TDKN'ler toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir, vakumda 1500 °C'ye, açık havada ise 750 °C'ye kadar kararlı halde durabilirler ve yüzey alanı-hacim oranı yüksektir (Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur).

Elektronik: Grafitin simetrik ve kendine has elektronik yapısı olduğu için, nanotüpün yapısı elektrik özelliklerini etkiler. (n,m) nanotüpünde eğer $n - m$ sayısı 3'ün katı ise nanotüp iletken, diğer durumlarda ise yarıiletken. O yüzden tüm koltuk nanotüpleri ($n=m$) metaliktir. (5,0), (6,4), (9,1), vb. yarı iletken.

Mekanik: Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir, sıkıştırıldıkları zaman, tekrar eski haline dönerler, aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur, gerilme direnci açısından en sert malzemelerdir. Sebebi ise karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır ve aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.

Kinetik: Çok katmanlı karbon nanotüpün içerideki nanotüp neredeyse sürtünme olmadan etrafında dönebilir. Bu özellikten en küçük motor yapımında faydalanılmıştır [24].

2.5.4. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Depolamada: Lityum atomlarının karbon nanotüplerde depolanabildiğinin bulunmasından sonra, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması düşünüldü. Yalnız bu geçişi engelleyen iki durum mevcuttur: birincisi TDKN'ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta, ikincisi yüksek miktarda lityum depolanamadığı için ağırlık açısından verim düşük olmaktadır. Böyle olmasına rağmen karbon anotlarına 20% düzeyine kadar karbon nanotüp eklendikten sonra, yük depolama kapasitesinde artış

gözlemlenmiştir. Onun için karbon nanotüpler lityum iyon pillerin yerini almada en kuvvetli adaydır. Karbon nanotüpler ayrıca hidrojen depolamada da kullanılmaktadır. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok grup karbon nanotüpler sayesinde hidrojen depolanmaya çalışılmaktadır ve şu ana kadar istenilen performansı sağlayan bir sistem üretilmemiştir. Gene de karbon nanotüpler hidrojen depolama için umut verici malzemelerdir [24, 29].

Çevre Temizlemesinde: Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su, hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülmektedir [24, 29].

Sensörlerde: Karbon nanotüpler çevredeki değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiği için, bir çok şirket nanotüplerden sensör üretmeye çalışmaktadır. Karbon nanotüpler belli çeşit gazlarla temas geçtiklerinde iletkenleri değişmektedir. Eğer nanotüp belli bir antijenle birleşecek yapıda yapılırsa, mekanik rezonansındaki değişime göre nanotüpün bu antijeni tutup tutmadığı anlaşılabilir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına çok hassas bir sensör ile soba zehirlenmeleri azaltılabilir. Ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebilir [24, 29].

Yapı malzemesi olarak: Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) sivri ucu kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmektedir. Nanotüplerin yüzeyine atom bağlanmadığı için kompozit malzeme yapımı zordur. Diğer bir zorluk ise nanotüplerin çok güzel bir biçimde dizilememesidir. Son olarak ise karbon nanotüpler günümüzde çok pahalıdır [24, 29].

Elektronikte: Bilim adamları karbon nanotüpten işlemci yapmak için uğraşmaktadırlar. Transistor, ekran, süper iletkenler, mıknatıs da uygulamaların içindedir [24, 29].

Tıpta: Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Nanotüplerle ilaç taşınması yapılmak istenmektedir. En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir [24,29].

Uzay Çalışmalarında: Uzay çalışmaları hala maliyetlidir. Bilim adamları ise bunu azaltmak istemektedirler. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanmaktadır. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması

düşünülmektedir. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp dünyanın dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için (örneğin çelik buna direnememektedir) nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabileceği düşünülmektedir. Uzay asansörü yapan ilk gruba NASA'nın 500.000 dolarlık ödül vaadi bulunmaktadır.

Nanotüplerin kullanıldığı diğer alanlar: tekstil, askeriye, köprülerin çelik halatları (bir parmak kalınlığındaki karbon nanotüpün, şimdiki kalın çelik halatların yerini alacağı düşünülmektedir) ve spor malzemeleridir (tenis raketi) [24, 29].

Eser analizde önemli bir araştırma alanı da, yeni zenginleştirme yöntemlerinin ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yeni adsorbanların geliştirilmesidir. Karbon nanotüplerin bu geniş kullanım alanlarına sahip olması, araştırmacıları nanotüplerin özellikle geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı katı faz ekstraksiyonunda yeni nesil adsorbanlar olarak kullanmaya yöneltmiştir.

2.6. Altın Tayini ve Zenginleştirilmesi

Altın, platin, gümüş ve paladyum gibi elementler yaygın olmamakla birlikte osmiyum kuyumculukta, metal para yapımında, elektronik devrelerde, fotoğrafçılık, cam endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu elementler kimyasal proseslerde, yağ rafinasyonunda, duyarlı fiziksel araçların yapımında ve otoların egzozlarında zehirli gazların, zehirsiz ürünlere dönüştürülmesinde katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu elementlerin kıymetli olması sebebiyle kullanıldığı alanlarda sürekli tayinleri istenir. Bu analizler kontrol amacı olduğu gibi yan ürünlerden ve artıklardan geri kazanımları için gerçekleştirilir. Çeşitli ortamlarda, bu kıymetli elementler çok ince dağılım gösterir. Ortam bileşenleri Pb, Cu, Bi, Zn, Cd, Sn, Sb, Fe, Ni, Si, Al, Ti, Ba, Mo, Zr, Mg, Co ve Cr gibi metaller veya bunların oksitleri bulunabilmektedir.

Yüksek derişimli kıymetli metaller, gravimetrik olarak tayin edilebilirse de, bu elementlerin tayininde aletli analiz yöntemleri tercih edilir. Bu yöntemler arasında atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), Uv-vis spektrofotometri, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve optik emisyon spektrometrisi (OES) sayılabilir. Hızlı olmalarına karşın bu yöntemlerin çoğunda, bir ön işlem basamağı gereklidir. Bu ön işlemler, altın ve diğer kıymetli metallerini bulundukları ortamlardan ayrılma ve derişitirmelerini kapsar.

Altının çeşitli ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi amacıyla daha çok ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır [30-32].

Kullanılan ekstraksiyon işlemlerinde çoğu zaman organik faz olarak, dietil eter, etil asetat ve metil-izobütil ketonun yanı sıra çeşitli organik çözücüler kullanılmaktadır. Ekstraksiyon ortamı olarak HCl, kral suyu ve H₂SO₄' in çeşitli derişimlerindeki ortamlarında çözeltileri tercih edilmektedir. Ekstraksiyon işlemlerinde kloro, bromo, iyodo ve siyano kompleksleri halinde organik faza çekilmektedir. Altın ve paladyum şelatları halinde ekstrakte edilebilmektedir [32, 33].

Elçi ve arkadaşları, anot çamurundaki altın ve paladyumu Amberlite XAD-7 reçinesiyle ayırdıktan sonra spektrofotometrik yöntemle tayin etmiştir [34]. Gjerde ve Fritz, anyonik kloro kompleksleri oluşturan Pd (II), Au (III), Pt (IV), Bi(III) ve Hg (II) gibi metal iyonlarını düşük iyon değıştirme kapasitesine bağı Amberlite XAD-4 kopolimerlerini kullanarak ayırmışlar ve kolonda tutunan metal iyonlarını yüksek derişimli HCl çözeltileri ile seçimli olarak elue etmişlerdi [35].

Elçi, eser düzeydeki altın ve paladyumu, manganlı ve nikelli ortamlarda Amberlite XAD-7 kopolimerini kullanarak zenginleştirmiş ve alevli AAS ile tayin etmiştir [36]. Tunçeli ve Türker, altını jeolojik numunelerden ve anot çamurundan Amberlite XAD-16 reçinesi kullanarak zenginleştirdikten sonra alevli AAS ile tayin etmiştir [37]. Kuroda ve arkadaşları, altın, paladyum ve platinin, kloro komplekslerinin ikili karışımlarında, eş zamanlı tayinleri için spektrofotometrik birinci türevlerini kullanmışlardır [38].

Tsukahara ve Tanaka, gümüş, bakır, kurşun , selenyum ve anot çamurunda altını AAS ile tayin etmişlerdir [39]. Pu ve arkadaşları, altın platin ve palladyumu seçici adsorban olarak silikajele bağı 2-merkaptobenzotiazolle zenginleştirdikten sonra eş zamanlı olarak indüktif eşleşmeli plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin etmişlerdir [40]. Begerow ve arkadaşları, insan idrarındaki fizyolojik kaynaklı altın, platin ve palladyumun pirolidinditiyokarbamat ile komplekslerini oluşturup, 4-metil-2-pentanon içerisinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile matrikslerinden kurtarmış ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) ile analizlerini yapmışlardır [41]. Mojski, klorür, bromür ve iyodürden altını sikloheksanda di-n-oksi sülfid (DOS)' le ekstrakte etmiştir [42].

Rivaldini ve Haile, altını Amberlite XAD-7 reçinesiyle kromatografik olarak ayırdıktan sonra alevli AAS ile tayin etmişlerdir [43]. Fritz ve Mllen, altını Amberlite XAD-7 reçinesi ile kromatografik olarak ayırdıktan sonra kolorimetrik olarak tayin etmiştir [44]. Kallman ve Hobart, altın, paladyum ve gümüşü Fire-assay denilen minik eritiş kütlesi içerisinde deriştirerek AAS ile tayin etmişlerdir [45].

Kirkbirght ve Tinsley, altın, platin grubu elementlerin ICP-OES sistemiyle analiz etmişlerdir [46]. Terada ve Kawamura, altın, paladyum ve ruthenyumu ditiyokarbamat-kinle zenginleştirerek spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir [47]. Sighinolfi ve Santos, altını HBr çözeltisinden metil-izobütil ketonla bromo kompleksi olarak ekstrakte etmişler ve aynı fazda grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir [48].

Brooks ve arkadaşları, altın ve gümüş içeren kayaçları ve sülfid cevherlerini, kral suyu ve bromür çözeltisi ile muamele ederek, gümüşü direkt AAS ile tayin etmişlerdir. Altını ise çözeltiye metil izobütil keton ilavesiyle ekstrakte ederek AAS ile tayin etmişlerdir [49].

Brajter ve Slonowska, eketrotermal atomlaştırmacılar kullanarak, aşırı miktarda platin ve paladyum içeren ortamlarda altın tayini yapmışlardır. Platin tozo ve platin klorür içerisindeki altının tayini için bir metod geliştirmişlerdir [50]. Şentürk ve arkadaşları, doğal örneklerdeki altını XAD-2000 reçinesi üzerinde altın(III)-dietilditiyokarbomat kompleksleri adsorpsiyonu ile alevli AAS ile tayin etmişlerdir [51]. Tüzen ve arkadaşları, Dowex M 4195 şelat yapıcı reçinesi kullanarak altın(III) için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [52].

Hassani ve arkadaşları, sentezledikleri Aminopropil silika jel ile altın(III) zenginleştirmişlerdir [53]. Etçioğlu, Au' ün zenginleştirmede (poli) amin-silika mateyallerini kullanmışlardır [54]. Liang ve arkadaşları, alevli AAS ile su ve jeolojik örneklerdeki altının belirlenmesi ve zenginleştirilmesi için çok- duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar [55].

Saitoh ve arkadaşları, polioksietilen non iyonik yüzey aktif madde ile emdirilmiş polistiren –divilbenzen reçinesinde değerli metaller için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [56]. Soylak ve arkadaşları, aktif karbon dolgulu kolonda altın, gümüş ve paladyumun zenginleştirilmesinde sorbent ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [57].

Xiao ve arkadaşları, jeolojik örneklerde altını, karbon nanofiberlerden ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra indüktif eşleşmeli plazma- kütle spektrometresi ile belirlemişlerdir [58]. Tang ve arkadaşları, akış enjeksiyon katalitik kinetik spektrofotometre ile maden sularında eser miktardaki altını ayırmış, zenginleştirmiş ve belirlemişlerdir [59]. Tanaka ve arkadaşları, nötron aktivasyon analizinde ön zenginleştirme kullanarak kaya örneklerinde altın ve iridyumu belirlemişlerdir [60].

Liu ve Liang, su ve jeolojik örneklerde alevli AAS ve silika jel doldurulmuş mikro kolon üzerinde immobilize edilmiş nanometre titanyum dioksitle altını belirlemişlerdir [61]. Liang ve arkadaşları, su ve jeolojik örneklerdeki altını çok duvarlı karbon nanotüp doldurulmuş mikro kolonda zenginleştirmişler ve alevli AAS ile belirlemişlerdir [62]. Zhang ve arkadaşları, maden örneklerindeki altının katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirmeden sonra katalitik floresan ile belirlemişlerdir [63].

Dhawale ve arkadaşları, yüksek düzeydeki sıvı atıklarda uranyum, toryum ve plutonyumun ekstraksiyonunda altını ve palladyumu grafit fırını ve AAS ile belirlemişlerdir [64]. Li ve Zhai, altın (III) ün SDG ile katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişler ve katalitik spektrofotometrik metot ile belirlemişlerdir [65]. Bozkurt ve Merdivan, altın (III)' ü alevli AAS'de belirlemeden önce benzoiltiyoüre ile modifiye edilmiş silika jel üzerine katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [66].

Jishou ve arkadaşları, altının belirlenmesi için alevli AAS ve katı faz ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır [67]. Liu ve arkadaşları, titanyum dioksit yüklü nanometre ile ayırma ve zenginleştirmeden sonra alevli AAS ile eser düzeydeki altını belirlemişlerdir [68].

2.7 Anot Çamuru Hakkında Bilgi

Anot çamurları, blister bakırın rafinasyonu sırasında bir yan ürün olarak elde edilir. Anot çamurları elektrolitik bakır üretimi yapılırken küvlerin dibinde birikirler, zaman zaman süzülerek alınıp değerlendirmek üzere depo edilir. Anot bakırındaki metaller elektroliz sırasında, kendi karakterlerine göre hareket ederler. Elektrolitte çözülerek, katotta birikerek veya çözülmeden anot çamuru şeklinde çökerek toplanmaktadır. Anodun esasını oluşturan bakır, az da olsa oksit ve sülfür bileşikleri halinde anot bakırında bulunmaktadır. Elektrolitte çözünmeyen bu sülfürler doğrudan çamura geçerken,

oksitler çamur ve çözelti arasında dağılır. Bunun dışında iyi dökülmemiş anotlardan mekanik etkilerle kopan anot özelliğindeki parçacıklarla da anot çamurlarına bakır girmektedir.

Anot bakırın içindeki diğer metaller bakıra göre kıyaslanarak üç gruba ayrılabilir ve elektroliz sırasında nerelerde toplandığı izlenebilir. I. Grup elementler bakıra göre daha elektronegatif olan Ni, Zn, Fe metalleridir.

Bu metaller Ni hariç hemen hemen tamamen elektrolite geçerler. II. Grup elementler ise Au, Ag, Pd, Sn ve Cu_2Te_2 , Cu_2Se_2 , Cu_2O gibi elektrolitte çözünmeyen metal ve bileşenleridir. III. Grup elementler ise As, Sb, Bi metallerinden oluşmaktadır. Bu gruptaki elementler anot ile çözülmekte fakat kısmen çamura da geçmektedir. Anot bakır içinde bulunan ve elektroliz sırasında çözeltiye geçmeyen ve katotta da toplanmayan metal ve bileşiklerin ağır olanları dibe çöktürülür (bu çökelekler bakır anot çamuru olarak bilinir). Hafifi olanlar ise süzülerek alınıp toplanır.

2.7.1 Anot Çamurlarının Bileşimi ve Önemi

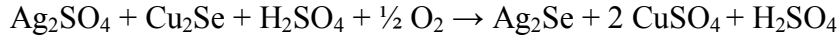
Elektrolit bakır üreten tüm tesisler anot olarak kullanılan blister bakır içindeki bileşenlerin çeşit ve miktarlarına bağlı olarak karakterleri birbirinden farklı anot çamurları elde edilmektedir. Anot bileşenlerine bağlı olarak çamuru oluşturan metallerin esaslarını Cu, Ag, Au, Se, Te, As, Sn, Bi, Pb, Ni gibi metaller teşkil etmektedir.

Bu metallerin elektroliz öncesi ve sonrası olmak üzere çamurdaki fazları geniş olarak incelemiştir. Elektroliz sırasında elektrolite geçen sonra çözilemeyen PbSO_4 , $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, BiAsO_4 gibi bileşikler anot içindeki durumlarıyla doğrudan ilgilidir.

Bakır anot çamurunu oluşturan metalleri, kimyasal potansiyellerine bağlı olarak bakıra göre aktif, bakıra göre soy, bakıra yakın potansiyeli olan şeklinde gruplandırmak mümkündür. Bakıra göre aktif olan Pb, Sn, Co, Fe, Zn metallerinin normal olarak elektroliz esnasında çözeltide kalmaları gerekmektedir [2, 3].

Ancak anot içindeki durumlar göz önüne alınırsa bu metallerden Pb-As- O_2 , Pb-Sb- O_2 , SnO_2 , NiO, Fe_2O_3 , ZnO bileşikler doğrudan anottan gelmekte, PbSO_4 , $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ise elektrolit içinde çözüldükten sonra çözülmeyen bileşikler şeklinde anot çamuruna geçmektedir.

Bakıra göre soy olan Ag, Au, Pt, Pd metalleri elektroliz anında etkilenmeden anot çamuruna geçerler. Bunlar içinde metalik gümüş az ölçüde Ag_2SO_4 olarak elektrolitte çözülürse de elektrolite ilave edilen klor iyonları ile çöktürülür veya elektroliz esnasında Cu_2Se ile bileşik oluşturarak, gümüş –selen oranına bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonla



Se, Te ve S , anot bakırında Cu_2Se , Ag_2Se , Ag_2Te , Cu_2Te , ve Cu_2S bileşikleri halinde tamamen çamura geçmektedir. Be elementin miktarı arttıkça, anot çamuruna geçen bakırın miktarı da artmaktadır. Potansiyel olarak bakıra yakın olan As, Sb ve Bi anot içindeki oksijen seviyesi yüksek ise kurşun ile elektrolitte çözülmeyen oksit bileşenleri şeklinde bulunurlar. Anot oksijen yönünden fakir ise bu metaller elektroliz esnasında elektrolite geçmektedir. AsO_3^{3-} olarak elektrolite giren arsenik elektrolitte oksitlenerek AsO_4^{3-} iyonu oluşturur, bu ise elektrolitte çözülmüş durumda Sb ve Bi ile SbAsO_4 , BiAsO_4 bileşikleri oluşturarak anot çamuruna geçmektedir.

Elektrolitik bakır üreten tesislerin bir yan ürünü olan anot çamurundaki eser elementlerin tayini ve çamurların değerlendirilmesi, bu elementlerin geri kazanılması açısından önemlidir. Bu çamurlarda bugüne kadar yapılan araştırmalar Cu, Ag, Au, Se, Te, As, Sn, Bi, Pb, Ni, Zn, Co, S, Fe ve Si olduğunu göstermektedir. Çamurun içindeki bileşiklerin ortaya çıkarılması bu değerli elementlerin geri kazanılmasında kullanılacak yöntemin seçiminde büyük ölçüde yol gösterici olmaktadır. Bu sebepten anot çamurundaki elementlerin tayini, bu elementlerin kullanımı ve değeri açısından ekonomik zorunluluk arz etmektedir. Örneğin çamur içinde yoğun halde selenin ticari değeri olacak şekilde elde edilmesi için yeryüzünde tabii filizleri bulunmamaktadır. Sanayide çok geniş kullanım alanı olan selen, sanayi ürünlerinin elde edilmesi sırasında, yan ürün olarak elde edilmektedir. Selenyumun en büyük kaynağı anot çamurudur. Aynı şekilde anot çamuru içindeki elementlerden biri olan ve bu çalışmada incelenen altın oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Uzay sanayinden fotoğrafçılığa kadar bir çok alanda kullanılır [2, 3].

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Temel ilkeleri 19. yy.dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra'da Massmann'ın çalışmalarından sonra Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır. Bir örnekteki analit tayini için atomik spektroskopi tekniklerinin seçiminde aşağıdaki ölçütlere dikkat edilir.

- Gözlenebilme sınırı ve çalışma aralığı,
- Analit derişimi,
- Girişimler,
- Tek element veya çok element analizi,
- Karmaşıklık,
- Kolaylık,
- Maliyet.

Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Bu yüzden alev çok iyi incelenmiş ve hakkında ayrıntılı bilgiler edinilmiştir [69-71].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede

bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_1 , temel düzeydeki atom sayısına, N_0 , oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$N_1/N_0 = A^{(-\Delta E / kT)}$$

Burada A , belirli bir sistem için uyarılma durumuna ilişkin her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayılarının oranı (P_1/P_0) olarak ifade edilen bir sabit, E : uyarma enerjisi, k : Boltzman sabiti, T : mutlak sıcaklıktır. Eşitliğe göre artan sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı artar. Atomik absorpsiyonda temel düzeydeki atomların sayısının fazla olması istendiğinden N_1/N_0 oranının küçük olması gerekir. 3000 K den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (Hat spektrumu) ibarettir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki molekül şekli ile ilgilenmez. Örneğin, bir su örneğindeki toplam sodyum tayininde bu sodyumun hangi molekül şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem çok duyarlıdır. Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışın şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışın şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır ve $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir [72, 73].

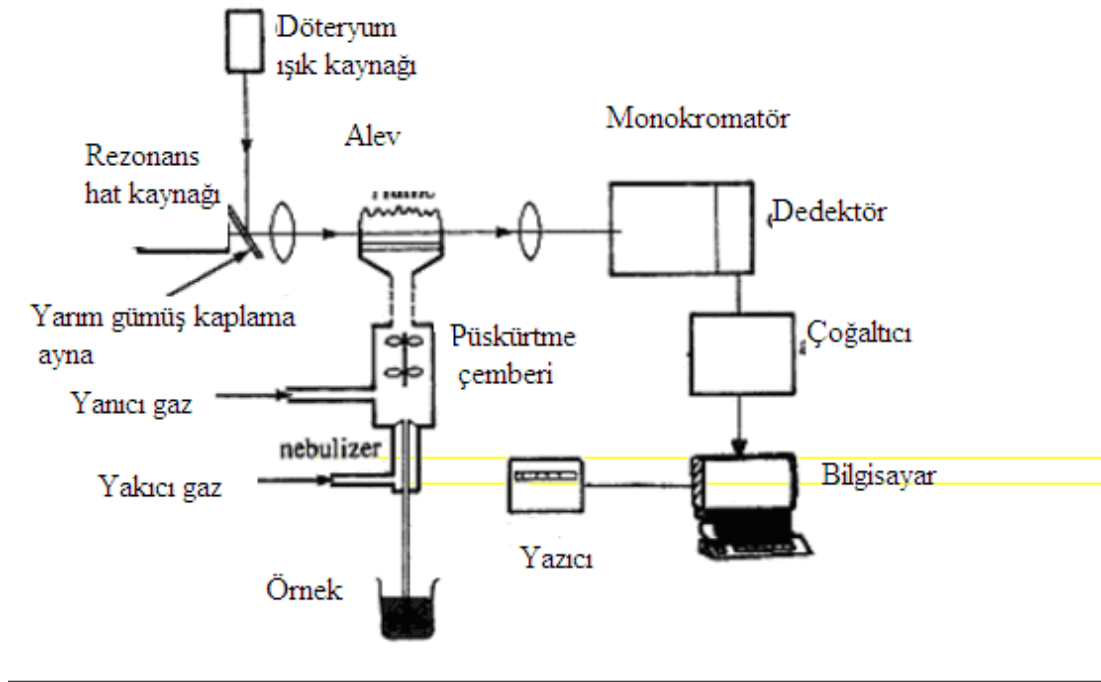
Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir.

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [2, 20, 76].

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir [75].

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği absorpsiyon ortamı, monokromatör ve alıcı gibi kısımlardan oluşur. AAS'nin blok şeması şekil 3.1' de verilmiştir..



Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür [76, 77].

3.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında (yaklaşık $0,02 \text{ Å}^0$ genişliğinde) absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır [78].

3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır (Şekil 3.2.) Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur.

Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırırılar [71].



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası.

3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

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

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [79].

3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

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

3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarındandır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [72-74].

3.1.2. Atomlaştırıcılar

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

3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir aleve bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşimleri bu iki bölgede farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH-, H-, CN-) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir.

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/ Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 3.1'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Alevle atomlaştırmada atomlaştırmacının etkinliği üç ana bölüme bağlıdır. Bunlar sisleştirci (Nebulizer), püskürtme ocağı (Spray chamber) ve alev başlığıdır. Bu kısımlar kullanılan aletten alete farklılıklar göstermesine karşın hepsinde de amaç, sıvı örneklerin herhangi bir değişim ve girişime yol açmadan en etkili biçimde aleve taşınmasıdır. Örnek, aleve sisleştirci sistemler vasıtasıyla gönderilir.

Tablo 3.1. Alev Sıcaklıkları.

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
	Diazotoksit	2800
	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
	Diazotoksit	2690
	Oksijen	2660
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri alev kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi alev geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- a) Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- b) Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- c) Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma safhasında kademe kademe nötral atomlar ya da radikallere parçalanır.
- d) Bu nötral atomların bir bölümü alevde bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- e) Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal monooksitleri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, hava-yakıt bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış düzeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve elementin uyarma enerjisine bağlı olarak değişir. Her bir elementin en uygun atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceği uygun alev yüksekliği seçilmelidir.

3.1.2.2. Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır. Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır. Laminer akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışıın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir [80].

3.1.2.3. Alevsiz Atomlaştırmacılar

Alevsiz atomlaştırmacılar elektrotermal atomlaştırmacılar da denir. Elektrotermal atomlaştırmacılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır [81, 82].

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200 – 700 °C).
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur (1800–2500°C).
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırmacıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Alevsiz atomlaştırmacılar da örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar:

- a) Çok küçük örnek hacimleri (5.0–50.0 µL) ile çalışabilme imkânı sağlar.
- b) Bunlarla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.
- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık aleve oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırmacıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.
- e) Elektrotermal atomlaştırmacılar da, bir küçük kayıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.
- f) Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.

3.1.3. Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır.

3.1.4. Alıcı

AAS'de ışık sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı detektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için $>1.7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur [80].

3.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle 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 denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır

3.1.5.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

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

3.1.5.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir

hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder [72, 79].

3.1.6.1. Matriks Girişimi

Analiz çözeltisinin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin aleve geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinde ve standartta oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. % 5'den fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki bariz olarak gözlenir.

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı saponin türü (Örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Diğer bir yöntemde standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

Grafit atomlaştırıcılarda, bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu sırasında gözlenebilir. Kullanılan otomatik mikropipet ya da otomatik enjektörlerde bir miktar çözelti kalmasına neden olur. Saponin türü madde eklenmesi, çözeltinin tamamının atomlaştırıcıya enjeksiyonunu sağlar.

Organik çözücü kullanıldığında, viskozite ve yüzey gerilimi suya göre daha az olduğundan, aleve ulaşan sis oranında artış dolayısıyla sinyalde de bir artış gözlenmektedir. Organik çözücüler alev ortamının denge bileşenini değiştirdiği gibi yanmaya da katılacağından alev sıcaklığını kısmen artırmaktadır.

3.1.6.2. Fiziksel Girişimler

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

3.1.6.3. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının baslıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrıışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değıştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

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

4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

3.1.6.4. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azotprotoksit/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır [80].

3.1.6.5. Spektral Girişim

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı yada emisyon bandı ile çakışıyorsa moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma yada emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alevin dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak ta adlandırılan "grafit fırınlar" dır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir

güç kaynağı gerektirirler ve çok daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahip sistemlerdir. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük hacimlerle (5–50 μ l) çalışılabilir. Bu sistemlerin kullanılmasıyla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması ve atomun alev gazları ile seyrelememesi nedeniyle bu tür sistemlerde duyarlılık aleve nazaran daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum UV'ye (<200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boyundaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün olmazken inert gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcının kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca elektrotermal atomlaştırıcılar da katı örneklerin analizlerini yapmak da mümkündür [80].

3.1.6.6. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

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

Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birinci analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbanları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorbanı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

Çift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci hat bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbanı ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı bıçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de $D_2 + OKL$ ışını devreye sokmaktadır.

Zeeman Yöntemi

Zeeman yöntemi, bir manyetik alanın uygulanması ile atomik enerji düzeylerinin yarılması olayıdır. Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri olup π 'nin iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 mm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nın önüne chopper yerine (ışık bıçici) bir döner polarizör yerleştirilirse, belirli periyotlarda atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar ard arda gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ_- -bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ_- -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.

Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yayılır ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak ta bilinir.

3.1.7. AAS ile Analiz

Atomik absorpsiyon yöntemi genellikle çözeltilerin ilgilenilen elementin optimum çalışma aralığında standart çözeltilerle karşılaştırılarak değerlendirilmesidir. Toprak, hayvansal dokular, bitkiler, petrol ürünleri ve mineraller, doğrudan genel çözücülerde çözünmez ve bu yüzden atomlaşma için hazır formdaki analit çözeltisi elde etmek için çoğu zaman yoğun ön işlemler gerekir.

Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin ‘esas matriks bileşeni’ cinsinden birbirine uydurulması gereklidir. Matriks bileşeni cinsinden standart ve örneklerin birbirine uyumlu olması, çözeltilerin özelliklerini uyumlu yapmak açısından gereklidir. Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değışmeler, örneklere uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirir.

Bazen örneği seyrelterek ve yeterli duyarlılığı sağlamak için skala genişletilmesi yöntemini kullanarak da bu etkileri uzaklaştırmak mümkündür. Bununla beraber, standart ve örnekler arasında yeterince uyum sağlanamadığı zaman ‘standart ekleme yöntemi’ kullanılır. İncelenen çözeltiden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde örnek alınır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen çeşitli miktarlarda çalışılan element eklenir. Çözeltilerin analizleri yapılır ve orijinal örneğe eklenen element miktarına karşı ölçülen absorbans değerine ekstrapole edilir ve derişim eksenini kestiği noktada orijinal örnekteki element derişimi olarak alınır.

Eklenen miktar o şekilde olmalıdır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orijinal örnek sinyalinin yaklaşık iki katı olmalıdır. Yöntemin aksak noktaları vardır. Işık saçılma etkisinden veya spesifik olmayan moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkan hatalar bu yöntemin kullanılması ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek maddelerin az miktarda bulunması bile hata oluşturabilir. Böyle durumlarda özütleme, elektrolizle toplama, hidrüre çevirme ve soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle matriksten etkilenen element içinde bulunduğu ortamdan ayrılarak analizi yapılmalıdır. Bu ön işlemlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Matriks ayrılması ve bozucu etkilerin önlenmesi,
- b) Eser madde derişimini arttırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin arttırılması,
- c) Büyük örnek miktarları ile çalışılarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi,
- d) Çalışma eğrisinde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğun arttırılması.

Bu ön işlemlerden hangisinin seçileceği tayin elementinin cinsine ve içinde bulunduğu ortama bağlıdır [8, 9].

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, doğal örneklerdeki eser düzeyde altın(III) iyonlarının tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla adsorban olarak çift duvarlı karbon nanotüp kullanıldı. Karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan altın (III) iyonları asetonda 1.0 M HNO₃ ile elüe edilerek daha küçük bir hacme alınarak zenginleştirilmiş oldu. Elüsyon çözeltisindeki altın(III) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

4.1. Gereç

4.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Altın tayinleri, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Altın tayini 242.8 nm dalga boyunda, 0.7 nm yarı genişliği, 10 mA lamba akımı kullanılarak yapılmıştır.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0.1 g duyarlıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

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

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Elga marka Elgastat Maxima model saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 20–200 µL, 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde AEG marka ARCTIS model buzdolabı kullanılmıştır.

4.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları

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

Çift Duvarlı Karbon Nanotüp: Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çift duvarlı karbon nanotüp, Sigma Aldrich (katalog no: 636614) firmasından temin edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir:

Dış çap = 5 nm, İç çap = 1.3-2.0 nm, Uzunluk = 50 µm,

Erime noktası = 3652-3697 °C

Yoğunluk = 0.12- 0.14g/mL, Yüzey alanı > 600 m²/ g

Stok ve Ara Stok Çözelti: Stok çözelti olarak Sigma'dan alınan 1010 µg Au/mL derişimli % 5'lik HCl ortamında olan çözeltiler kullanıldı. Günlük olarak kullanılan ara stok çözeltisi için; 1010 µg/mL'lik Au stok çözeltisinden; 625 µL alınarak 25 mL hacme tamamlanarak hazırlandı.

1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6.9 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13.8 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 8.3 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 16.6 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 0.5 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 3.45 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6.9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13.8 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 17.25 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 3 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 20.7 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 8.3 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 g/mL olan % 25'lik derişik NH₃' dan 7.47 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 g/mL olan % 25'lik derişik NH₃' dan 14.94 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 2.0 tamponu: pH'sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1.71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄'den 245 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3.118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 3.0 tamponu: pH'sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄'den 135 µL; 3.118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 4.0 tamponu: pH'sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57.6 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5.0 tamponu: pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6.0 tamponu: pH'sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11.7 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 500 µL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7.0 fosfat tamponu: pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8.0 tamponu: pH'sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 78 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9.0 tamponu: pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 80 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 10.0 tamponu: pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 800 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

AAS'de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda 6 adet standart kullanılmıştır. Kullanılan bu standartlar analitin artan miktarlarında hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Au için 25,0 ppm ($\mu\text{g/mL}$)'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Au analiti için ara stok çözeltisinden; 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 μL şeklinde artan miktarlar alınarak son hacimleri 1 M HNO_3 ile 25 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan standart çözeltilerin $\mu\text{g/mL}$ cinsinden derişim değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Altın Standartlarının Derişimleri.

Standart No	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)
1	0.5
2	1.0
3	2.0
4	3.0
5	4.0
6	5.0

Sentetik Deniz Suyu : Sentetik deniz suyu hazırlamak için 24 g NaCl, 11 g MgCl₂-6H₂O, 4 g Na₂SO₄ , 2 g CaCl₂-6H₂O, 0.7 g KCl, 0.1 g KBr, 0.03 g H₃BO₃, 0.005 g NaSiO₃-9H₂O, 0.04 g SrCl₂-6H₂O, 0.003 g NaF, 0.002 g NH₄NO₃, 0.001 g Fe₃PO₄-4H₂O, 850 mL saf su da çözüldü, pH 7.8'e ayarlandıktan sonrada saf su ile 1 L'ye tamamlandı [83].

4.2. Yöntem

4.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Altın(III) iyonlarının, çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntemin geliştirilmesi amacıyla saf su, HCl ve altın (III) iyonlarından oluşan model çözeltiler kullanıldı. Temiz bir behere 10-15 mL kadar saf su konuldu. Günlük kullanmak amacıyla hazırlanan altın(III) ara stok çözeltisinden son hacim 10 mL'de 2.5 µg/mL olacak şekilde 25 mL'lik model çözeltiye ilave edildi. Çözeltiler 1 M HCl'den 2.5 mL ilave eklenip 0.1 M HCl ortamına ayarlandı. Model çözelti hacmi 25 ml yapıldı. Model çözelti, 0.1 M HCl çözelti ile şartlandırılmış 0.2 g çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildikten sonra 10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Aseton, ısıtıcı tabla üzerinde uçurulduktan sonra saf su ile 10 mL ye tamamlandı. Son 10 mL hacimdeki altın(III) iyonlarının tayini alevli AAS ile gerçekleştirildi.

4.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle analit iyonlarının geri kazanma veriminin, pH değişimi, HCl derişimin etkisi, model çözelti akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi 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; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10 mL asetonda 1M HNO_3 ile elüe edilip 10 mL'lik hacme alınan çözeltildeki altın(III) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir.

Deneysel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma değeri hesaplanır. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemi anlatılmıştır.

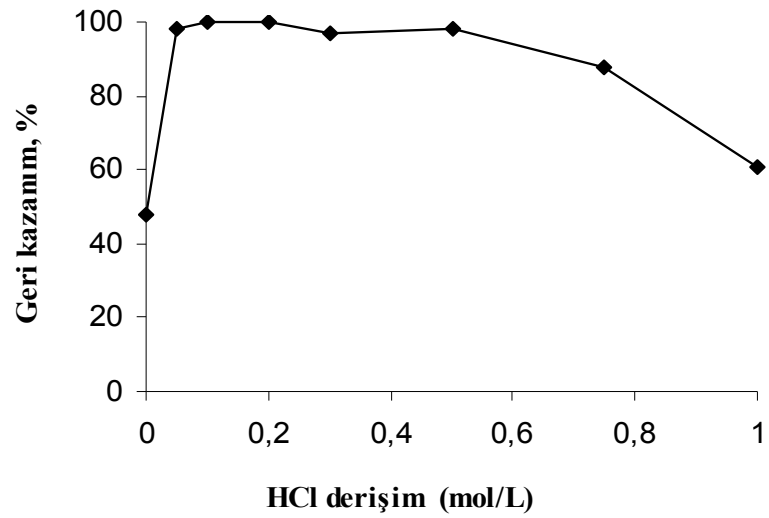
4.2.3. HCl Derişimin Etkisi

Altın(III) iyonunun kolondaki adsorban üzerinde tutunması ortamın HCl derişimine de bağılı olduğundan, altın(III) iyonlarının çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile zenginleştirilmesi ve geri kazanma değerlerine HCl derişiminin etkisi incelendi. Bu nedenle altın(III) iyonlarını içeren model çözeltilerde 0.05–1.0 M aralığında HCl derişimi taraması yapıldı. Bu amaçla çalışılan elementin ara stok çözeltisinden son hacim 10 mL'de 2.5 $\mu\text{g/mL}$ olacak şekilde 25 mL'lik model çözeltilere ilave edildi. Hazırlanan model çözeltilerin HCl derişimi; hazırlanan HCl çözeltileri ile ayarlandı. Çözeltiler 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra 10 mL asetonda 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Elüat bir ısıtıcı tabla üzerinde düşük sıcaklıkta kuruluğa yakın bir noktaya kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntı amaca göre 5-10 mL'lik hacme saf su ile seyreltildi. Her bir asit derişimi için 3 paralel çalışma yapıldı ve geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı.

Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi yapılan deneysel çalışmalarda altın (III) iyonunun geri kazanımının HCl derişimi ile değışimi sonuçları incelendiğinde, altın (III) iyonlarının geri kazanımı 0.05-0.5 M arasında kantitatif ($\%R \geq 95$) olduğu görülmüştür. Buna karşılık HCl derişimi 0.5 M'ın üstüne çıkıldığında geri kazanımın düştüğü görülmektedir. Optimum geri kazanma değeri 0.1 M HCl'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalarda, HCl derişimi 0.1 M'da devam edilmesi uygun görülmüştür.

Tablo.4.2. Altının Geri Kazanılmasına HCl Derişiminin Etkisi (N= 3).

HCl Derişimi (mol/l)	Geri kazanım, R (%)
	Au
0.0	48 ± 2
0.05	98 ± 1
0.1	100 ± 0
0.2	100 ± 0
0.3	97 ± 2
0.5	98 ± 2
0.75	88 ± 2
1.0	61 ± 3



Şekil 4.1. Altının Geri Kazanılmasına HCl'nin Etkisi (N= 3).

4.2.4. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan altın iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla 0.1 M HCl ortamında olan 25 mL hacmindeki model çözeltiler çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi.

Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 1 M, 2 M HNO_3 , 1 M, 2 M HCl, 1 M, 2 M NH_3 , 1 M asetonda HCl ve 0.5 M, 1 M, 2 M, 2.5 M ve 3 M asetonda HNO_3 çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.3’de verildi.

Tablo 4.3. Altının Geri Kazanılmasına Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi (N=3).

Elüent türü	Elüent hacmi (mL)	Geri kazanım R (%)
		Au
1.0 mol/L HNO_3	10	20 ± 2
2.0 mol/L HNO_3	10	33 ± 1
1.0 mol/L HCl	10	17 ± 3
2.0 mol/L HCl	10	30 ± 2
1.0 mol/L NH_3	10	18 ± 2
2.0 mol/L NH_3	10	25 ± 3
Asetonda 1.0 mol/L HCl	10	96 ± 2
Asetonda 0.5 mol/L HNO_3	10	50 ± 1
Asetonda 1.0 mol/L HNO_3	10	98 ± 1
Asetonda 1.0 mol/L HNO_3	5	97 ± 1
Asetonda 2.0 mol/L HNO_3	10	97 ± 2
Asetonda 2.5 mol/L HNO_3	10	99 ± 1
Asetonda 3.0 mol/L HNO_3	10	100 ± 0

Tablo 4.3’de verilen sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi olarak asetonda 1.0 mol/L HNO_3 çözeltisi kullanılabileceği görülmektedir. Bu elüsyon çözeltisinin 5 mL ve 10 mL hacminde olması durumunda sırasıyla % 97 ve % 98’lik bir geri kazanım edilmiştir.

4.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi

0.1 M HCl ortamına ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0.5, 1, 2, 3 ve 4 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan altın(III) iyonları 10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Sonuçlar Tablo 4.4’de verilmiştir.

Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça altın (III)’ün adsorplanmasını azalttığı, büyük akış hızlarında düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir.

Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 2 mL/dk’lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Örnek Akış Hızının Altın (III) Geri Kazanımına Etkisi.

Örnek akış hızı (mL/dk)	Geri kazanım R (%)
0.5	99 ± 1
1.0	99 ± 1
2.0	97 ± 2
3.0	90 ± 3
4.0	70 ± 2

4.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolonda tutunan altın(III) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla 0.1 M HCl ortamına ayarlanmış olan 25 mL hacmindeki model çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi.

Kolonda tutunan altın(III) iyonları 10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 0.5, 1, 2, 3 ve 4 mL olacak şekilde elüe edildi. Böylece optimum elüent akış hızı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.5’de verilmiştir.

Altın(III) iyonlarının geri kazanımının eluent akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça altın (III)’ün desorpsiyonunda azalttığı, büyük akış hızlarında düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir.

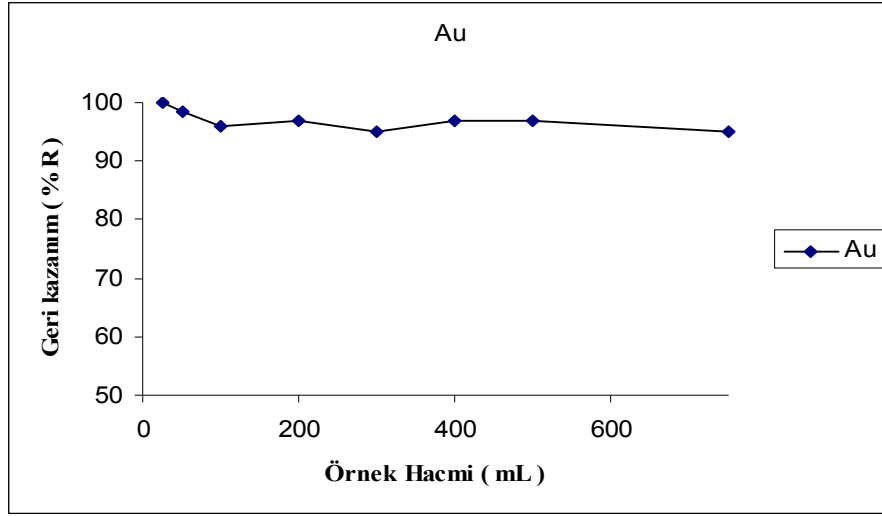
Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 2 mL/dk’lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

Tablo 4.5. Eluent Akış Hızının Altın (III) Geri Kazanımına Etkisi.

Eluent akış hızı (mL/dk)	Geri kazanım, R (%)
0.5	100 ± 0
1.0	98 ± 1
2.0	97 ± 1
3.0	94 ± 2
4.0	84 ± 2

4.2.7. Örnek Hacminin Etkisi

Optimize edilen şartlarda 50 ile 750 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin altın(III) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Bu 10 mL’deki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Tablo 4.6’da ve Şekil 4.2’de verilmektedir. Çalışılan aralıkta altın kantitatif olarak geri kazanılmıştır.



Şekil 4.2. Altının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi (N=3).

Tablo 4.6. Örnek Hacminin Altının Geri Kazanımına Etkisi.

Örnek hacmi (mL)	Geri kazanım (% R)
25	100 ± 1
50	98 ± 1
100	96 ± 2
200	98 ± 2
300	95 ± 1
400	97 ± 1
500	95 ± 2
750	97 ± 2

4.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında, alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve 0.1 M HCl ortamına ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Elüe edilen altın(III) iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir.

Elüe edilen altın(III) iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş metallerinin (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) ve bazı anyonların da eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7. Altının Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

İyon	Derişim (mg/L)	Eklendiği Madde	Geri kazanım, R (%)
Na^+	20000	NaCl	99 ± 1
K^+	5000	KCl	96 ± 1
Ca^{2+}	3000	$CaCl_2$	97 ± 1
Mg^{2+}	5000	$Mg(NO_3)_2$	95 ± 1
Cl^-	10000	NH_4Cl	99 ± 2
NO_3^-	5000	KNO_3	97 ± 1
SO_4^{2-}	5000	Na_2SO_4	96 ± 1
Fe^{3+}	20	Fe tozundan	95 ± 1
Cu^{2+}	20	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99 ± 2
Mn^{2+}	20	$MnSO_4 \cdot H_2O$	96 ± 1
Zn^{2+}	15	Zn Tozundan	95 ± 1
Cd^{2+}	15	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	97 ± 1
Ni^{2+}	20	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	96 ± 1
Pb^{2+}	20	$Pb(NO_3)_2$	95 ± 1
Co^{2+}	20	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 ± 1

4.2.9. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 750 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL'ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) hesaplanan gözlenebilme sınırı değeri hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 150 katlık

zenginleştirme faktörü dikkate alındı. Geliştirilen yöntemde, altın (III) iyonun gözlenebilme sınırı 1.5 µg/L olarak bulunmuştur.

4.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Altın (III) İyonlarının Geri Kazanılması

Geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklerle analit ekleyip geri kazanılabilirliği test ettik. Gerçek örnek olarak Kayseri- İncesu İlçesi şebeke suyu, maden suyu ve sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Şebeke suyundan, maden suyundan ve sentetik deniz suyundan 250 mL olarak alınan örneklerimizin üzerine 5, 10 ve 20 µg Au eklendi. Yöntem her bir örnek için 6 paralel olarak uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmektedir.

Tablo 4.8. Çeşme Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması (N=6).

Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri kazanım, R (%)
0.0	0.0	-
5.0	4.8 ± 0.2	97 ± 1
10.0	10.0 ± 0.1	100 ± 0
20.0	19.6 ± 0.3	98 ± 2

Tablo 4.9. Maden Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması (N=6).

Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri kazanım, R (%)
0.0	0.0	-
5.0	4.8 ± 0.2	97 ± 2
10.0	10.0 ± 0.1	100 ± 0
20.0	19.4 ± 0.4	97 ± 1

Tablo 4.10. Sentetik Deniz Suyunda Altın(III) İyonlarının Geri Kazanılması (N=6).

Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	Geri kazanım, R (%)
0.0	0.0	-
5.0	5.0 ± 0.0	100 ± 0
10.0	9.7 ± 0.3	97 ± 1
20.0	19.6 ± 0.3	98 ± 1

4.2.11. Yöntemin Katı Örneklerle Uygulanması

Bu çalışmada, Elazığ, Alacakaya yöresi krom madeni, Manisa- Salihli, Sart Köyü altın madeni ve Nevşehir, Göreme tarla toprağı örnekleri temin edilmiştir. Alınan numuneler aşağıdaki gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemine hazırlanmıştır.

4.2.11.1. Maden ve Toprak Örneklerine Uygulanması

Elazığ, Alacakaya yöresi krom madeni, Manisa-Salihli, Sart Köyü altın madeni ve Nevşehir, Göreme tarla toprağından alınan örnekleri öncelikle 60 mesh'lik elekten elenerek belirli tanecik boyutuna getirildi. Örnekler daha küçük miktarlara indirildi. Bu işlemle, alınan maden ve toprak örneklerini temsil edecek, analiz örnekleri hazırlandı. Bunlar $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ayarlanmış etüvde kurutuldu.

Maden ve toprak analiz örneklerinden 1.0 g tartılarak 50 mL'lik behere aktarıldı. Bu örnekler üzerine 20 mL kral suyu eklendi. Beher saat camı ile kapatılarak, ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın bir noktaya kadar kral suyu buharlaştırıldı. Beherde kalan nemli kalıntıya 15 mL kral suyu eklenerek buharlaştırma işlemi tekrarlandı. Son buharlaştırma işleminden sonra beherde kalan nemli kalıntı, 0.1 M HCl ile çalkalanarak, mavi band süzgeç kağıdından süzüldü. 5-6 defa tekrarlanan yıkama işlemi ile beherdeki kalıntı tamamen süzgeç kağıdına aktarıldı.

Süzgeç kağıdındaki kalıntı yine 0.1 M HCl ile birkaç kez yıkandı ve süzüntü 0.1 M HCl ile 50 mL ye tamamlanarak, çözelti analiz edilmek üzere saklandı. Elde ettiğimiz çözeltiye kolonda deriştirme yöntemi doğrudan uygulandı. Kolonda tutunmuş olan altın asetonda 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Elüentteki analit alevli atomik absorpsiyon

spektrometresi ile tayin edildi. Maden ve Toprak Örneklerinde altın için bulunan sonuçlar Tablo 4.11’de gösterilmiştir

Çözme, kolonda zenginleştirme ve tayin basamaklarını içine alan ve bu tezde geliştirilmeye çalışılan yöntemin doğruluğu için, ekleme işlemi uygulandı. Bu amaçla 1.0 g olarak tartılan maden ve toprak örneklerine belirli miktarda altın eklendi. Yukarıda yapılan işlemler tekrarlanarak altın tayin edildi. Analiz sonuçları Tablo 4.11’de verilmiştir. Sonuçlar altı paralel çalışma ile elde edilmiştir.

Tablo 4.11. Maden ve Toprak Örneklerinde Altın (III) İyonlarının Geri Kazanılması (Örnek Miktarı 1 g, N=6).

Örnek	Eklenen Miktar ($\mu\text{g/g}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g/g}$)	Geri kazanım R (%)
Elazığ, Alacakaya yöresi krom madeni	0	5.98 ± 0.09	
	5.0	10.8 ± 0.3	96 ± 2
	10.0	15.9 ± 0.4	99 ± 1
	20.0	25.7 ± 0.7	95 ± 2
Manisa- Salihli, Sart Köyü altın madeni	0	39.3 ± 1.2	
	5.0	44.2 ± 0.7	98 ± 2
	10.0	48.9 ± 1.1	96 ± 2
	20.0	58.1 ± 1.3	94 ± 2
Nevşehir, Göreme tarla toprağı	0	0	
	5.0	4.9 ± 0.1	98 ± 1
	10.0	9.7 ± 0.2	97 ± 2
	20.0	19.2 ± 0.7	96 ± 2

4.2.12. Anot Çamuru Örneklerine Uygulama

Bu çalışmada, altın içerikleri tayin edilebilen anot çamurları HES Kablo, ELBAK ve Birtek Metal Kaplama firmalarından temin edilmiştir. Kurutulmuş olarak alınan numuneler aşağıdaki gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemine hazırlanmıştır.

HES Kablo, ELBAK ve Birtek Metal Kaplama firmalarından kuru olarak alınan anot çamuru örnekleri öncelikle 60 mesh’lik elekten elenerek belirli tanecik boyutuna getirildi. Örnekler daha küçük miktarlara indirildi.

Bu işlemle, fabrikadan alınan anot çamuru örneklerini temsil edecek, analiz örnekleri hazırlandı. Bunlar 110 °C’de ayarlanmış etüvde kurutuldu.

Anot çamuru analiz örneklerinden 100-200 mg tartılarak 50 mL’lik behere aktarıldı. Bu örnekler üzerine 10 mL kral suyu eklendi. Beher saat camı ile kapatılarak, ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın bir noktaya kadar kral suyu buharlaştırıldı. Beherde kalan nemli kalıntıya 5 mL kral suyu eklenerek buharlaştırma işlemi tekrarlandı.

Son buharlaştırma işleminden sonra beherde kalan nemli kalıntı, 0.1 M HCl ile çalkalanarak, mavi band süzgeç kağıdından süzüldü. 5-6 defa tekrarlanan yıkama işlemi ile beherdeki kalıntı tamamen süzgeç kağıdına aktarıldı. Süzgeç kağıdındaki kalıntı yine 0.1 M HCl ile birkaç kez yıkandı ve süzüntü 0.1 M HCl ile 50 mL’ye tamamlanarak, çözelti analiz edilmek üzere saklandı. Elde ettiğimiz çözeltiye kolonda deriştirme yöntemi doğrudan uygulandı. Kolonda tutunmuş olan altın asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Eluentteki analit alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Anot çamurlarında altın için bulunan sonuçlar Tablo 4.12’de gösterilmiştir

Tablo 4.12. Anot Çamurlarında Bulunan Altın Derişimleri (Örnek Miktarı 100 mg, N = 6).

Örnek	Derişim (µg/g)
HES Firması	958 ± 19
ELBAK Firması	1677 ± 23
Birtek Metal Kaplama Firması	186 ± 17

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bulunduğu ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan eser düzeydeki altının zenginleştirilmesi için yöntem geliştirildi. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltideki altın(III) iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada katı faz yani adsorban olarak çift duvarlı karbon nanotüp kullanılmış ve bir katı faz ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yöntemin uygulaması çeşitli su örnekleri, toprak ve maden örnekleri ve anot çamuru örneklerinde gerçekleştirildi. Altının spektrofotometrik tayini için uygun ortam şartları optimize edilmeye çalışıldı. Bunun için model çözeltiler kullanarak optimize edilmiştir. Altın(III) iyonları suda 0.1 M HCl ortamında çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunması sağlanmış ve asetonda 1 M HNO₃ ile elüsyon yapılmıştır.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak altın(III) iyonlarının tayin öncesi zenginleştirilmesi ve yöntemin optimizasyonu için bazı analitik parametreler incelenmiştir. Çözeltide bulunan altın(III) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; ortamın HCl derişimi, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon (matriks) etkileridir.

Analitin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Geri kazanma (% R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifadesidir.

Altın(III) iyonları, klorür ortamında $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ ve $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ anyonları olarak bulunduğu bilinir [84, 85]. Bu kompleksler, katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında adsorbe edildi [84, 86, 87]. Bu olay mevcut çalışmanın temel amacıdır. Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması HCl derişimine bağılı olduğundan, analitimizin kolonda tutunması için önce HCl derişiminin etkisi incelendi. Bunun için kloro kompleksleri olarak altın ihtiva eden model çözeltilerde HCl derişimi 0.05-1.0 aralığında çalışıldı. Geri kazanma değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Her bir HCl derişim değeri için üç paralel çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre HCl derişimi 0.05-0.5 M aralığında altın(III) iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri 0.1 M HCl derişimi belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda HCl derişimi 0.1 M olarak baz alınmıştır.

Çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda altın iyonlarının tutunmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi araştırmak için hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra Tablo 4.3'de verilen elüentlerden belirtilen hacimlerde ve derişimlerde kullanarak altın(III) iyonu için geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Tablodan görüldüğü gibi altın(III) iyonu 10 mL asetonda 1.0-3.0 M HNO_3 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Ayrıca 5 mL asetonda 1.0 M HNO_3 ile de kantitatif olarak geri kazanılmıştır. 10 mL asetonda 1 M HCl ile de altın (III) iyonu kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Buna karşılık 10 mL 1 M HNO_3 , 2 M HNO_3 , 1 M HCl, 2 M HCl ve 1 M NH_3 , 2 M NH_3 kullanıldığında ise kantitatif değerler elde edilememiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 10 mL asetonda 1 M HNO_3 kullanılmıştır.

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin verimliliği açısından örneğin analize hazırlanması için gereken sürenin kısa olması şüphesiz tartışılmaz bir gerçektir.

Yöntemin uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısım örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 0.5-4.0 mL/dk arasında değişen hızlarda kolondan geçirildi. Bu işlem vakum altında gerçekleştirildi. Tablo 4.4' de verilen sonuçlara göre örnek akış hızı 0.5-2.0 mL/dk aralığında olduğunda altın(III) iyonu kantitatif olarak geri kazanılırken diğer akış hızlarında altın(III) iyonu kantitatif olarak geri kazanılmamaktadır. Örnek akış hızı için optimum değer olarak 2 mL/dk alınmıştır.

Elüent akış hızının altın(III) iyonunun geri kazanılmasına etkisi 0.5-4.0 mL/dk aralığında incelendi. Tablo 4.5’de analit iyonunun kolondan desorpsiyonunun 0.5-3.0 mL/dk aralığında kantitatif olarak gerçekleştiği görülmektedir. Çalışmalarda elüent akış hızı 2 mL/dk olarak uygulandı.

Eser elementler gerçek örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Örnek hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir parametredir. Tayin edilebilmeleri için zenginleştirme faktörünün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu da ancak yüksek örnek hacimlerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır. Örnek hacminin geri kazanmaya etkisi 25-750 mL aralığında incelenmiş ve Tablo 4.6’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Altın(III) iyonları 25-750 mL aralığında kantitatif geri kazanılmıştır. Çalışma için optimum hacim 750 mL alınmış, böylece son hacim 5 mL olduğunda 150 zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Çalışmada analiz edilecek örneklerin ortam bileşenlerinin altının geri kazanılması üzerinde etkileri incelendi. Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki altın(III) iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve 0.1 M HCl ortamına ayarlandıktan sonra 2 mL/dk akış hızıyla kolondan geçirildi sonra 10 ml asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen değerler Tablo 4.7’ de görülmektedir.

K⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ ve Cd²⁺ içeren çözeltiler ayrı ayrı belirli bir derişimde altın içerecek şekilde hazırlandı. Her birindeki altın tayin edildi. K⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları için doğal sulara bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş metallerinin (Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺) ve bazı anyonların da eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel 750 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değeri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Gözlenebilme sınırı değeri 1.5 µg/L’dir.

Çalışmanın bu noktasına kadar elde edilen bilgiler örneklerdeki altının tayini için mini kolonla zenginleştirme yönteminin uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sunulan yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile çeşme suyu, maden suyu ve sentetik deniz suyu örneklerine ekleme yapıldı. Bu amaçla 250 mL İncesu çeşme suyu, maden suyu ve sentetik deniz suyuna 5.0, 10.0 ve 20.0 µg altın(III) eklendi. Yöntem her bir çalışmaya altı paralel olarak uygulandı. Son çözeltideki Au(III) AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Bölüm 4.2.12'de anlatıldığı şekilde çözülen ve zenginleştirme işlemi uygulanan anot çamurlarının tayin sonuçları Tablo 4.12'de görülmektedir. Üç ayrı fabrikadan alınan anot çamurlarında altın tayin edilebilmiştir. Anot çamuru numunelerindeki altın miktarlarının çok farklı olması fabrikaların farklı ham madde kaynakları kullanmasından kaynaklanmaktadır [4]. HES Kablo Fabrikası genellikle hurda kablo, hurda, bakır eşya gibi elektrolitik ve elektrolitik olmayan hammadde kullanılmakta, buna karşılık ELBAK Bakır Fabrikası ise doğrudan blister bakır kullanılmaktadır. Bu sebeple HES Kablo'dan alınan anot çamurlarında altın miktarı daha düşüktür.

Bölüm 4.2.11'de anlatıldığı şekilde çözülen ve zenginleştirme işlemi uygulanan maden ve toprak örneklerinin tayin sonuçları Tablo 4.11'de görülmektedir. Elazığ, Alacakaya yöresi krom madeni, Manisa- Salihli, Sart köyü altın madenlerinden alınan örneklerde altın tayin edilebilmiştir. Ancak maden numunelerindeki altın miktarlarının çok farklı olması madenlerinin birini altın diğeri de krom madeni olmasından kaynaklanmaktadır. Yöntemin doğruluğunun maden ve toprak örnekleri üzerinde de anlaşılabilmesi için standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.11'de görülmektedir. Sonuçlarda altının geri kazanılmasının kantitatif olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara göre, bu yöntemin yalnızca ayırma yöntemi olarak değil, değişik örneklerden altının geri kazanılarak elde edilmesi amacıyla kullanılabilceği düşünülebilir. Ancak bu ayrı bir araştırma konusudur.

Sonuç olarak geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan altın(III) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Böylece geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Ercan, Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu -AAS Kombinasyonu ile Tayini, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
2. Büyükpatır, E., Altın, Platin Ve Palladyumun Amberlite XAD-7 Dolgulu Kolonda Katı Faz Ekstraksiyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
3. Işıldar, S., Altın ve Palladyumun Amberlite XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirdikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1992.
4. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
5. Morrison, G.H. (Editor), Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
6. Mizuike, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672–677, 1986.
7. <http://www.iupac.org/goldbook/L03540.pdf>
8. Narin, İ., Çeşitli Sulu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1996.
9. Çay, R.S., Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
10. Divrikli, Ü., İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
11. Erdoğan, N., Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2005.
12. Şahan, S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin

- Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
13. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982.
 14. Tokaloğlu, Ş., Sultansızlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
 15. Marczenko, Z., Balceerzak, M., Seperation, Preconcentration And Spectrophotometry İn İnorganic Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2000.
 16. Zolotov, Y., Preconcentration İn İnorganic Trace Analysis, Pure&Appl. Chem., 50, 129-148, 1978.
 17. Alfassi, ZB., Wai, CM., Preconcentration Techniques For Trace Elements, CRC Press. Inc. USA., 1992.
 18. Etçioğlu, S., (Poli)-Amin-Silika Materyalleri İle Au(III)' ün Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
 19. Soylak, M., Kayseri ve Çevresindeki Şıfalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993
 20. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
 21. Divrikli, Ü., Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.
 22. Koç, M.B., Nanotüpler, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, 2003.
 23. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube

24. Massimiliano Di Ventra (Editor), Stephane Evoy (Editör), James R., Heflin Jr., (Editor), Introduction to Nanoscale Science and Technology, New York, 2004.
25. Flahaut, E., Synthesis Of Single-Walled Carbon Nanotubes Co-Mgo Composite Powders And Extraction Of The Nanotubes, Nano Lett., 2, 704, 2002.
26. Ren, W., Morphology, Diameter Distribution And Rman Scattering Measurements Of Double-Walled Carbon Nanotubes Synthesized By Catalytic Decomposition Of Methane, Chem. Phys. Lett., 359, 196, 2002.
27. Cumings, J., Mickelson, W., Zettl, A., Simplified Synthesis Of Double-Wall Carbon Nanotubes, Solid State Commun., 126, 359, 2003.
28. Chikkannanavar, SB., Luzzi, D.E., Paulson, S., Johnson, A.T., Synthesis Of Peapods Using Substrate Grown SWNTs and DWNTs: An Enabling Step Towards Peapod Devices, Nano Lett., 5, 151, 2004.
29. http://en.wikipedia.org/wiki/Potential_applications_of_carbon_nanotubes
30. Myasoedova, GV., Shcherbinina, NI., Zakhartchenko, EA., Kolobov, SS., Lileeva, LV., Komozin, PN., Marov, IN., Belyaeva, VK., Sorption Of Platinum Group Metals And Gold Chlorocomplexes By Amine Polymeric Sorbents, Solvent Extraction And Ion Exchange, 15 (6), 1107-1118, 1997.
31. Alguacil, FJ., Adeva, P., Alonso, M., Processing Of Residual Gold (III) Solutions Via Ion Exchange, Gold Bulletin, 38, 9-13, 2005.
32. Iglesias, M., Antico, E., Salvado, V., Recovery Of Palladium(II) And Gold(III) From Diluted Liquors Using The Resin Duolite GT-73, Analytica Chimica Acta, 384, 61-67, 1999.
33. Pyrzynska, K., Flow-Injection Preconcentration Of Gold (III) On Cellex For Determination By Flame Atomic-Absorption Spectrometry, JAAS, 1994(9), 801-803.
34. Elçi, L., Işıldar, S., Doğan, M., Spectrophotometric Determination of Gold And Palladium In Anode Slimes After Separation With Amberlite XAD-1 Resin, Anal. Chem. Acta, 293, 319, 1993.

35. Gjerde, D.T., Fritz, J.S., Chromatographic Separation Of Metal Ions On Macroreticular Anion Exchange Resins Of Low Capacity, *J. Chromatogr.*, 188, 391-395, 1980.
36. Elçi, L., Determination of Gold and Palladium in Manganese and Nickel Compounds by Atomic Absorption Spectrometry After Separation by Use of Amberlite XAD-7 Resin, *Anal. Lett.*, 26, 1025-1029, 1993.
37. Tunçeli, A., Türker, A. R., Determination of Gold in Geological Samples And Anode Slimes by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration With Amberlite XAD-16 Resin, *The Analyst*, 122, 239-242, 1997.
38. Kuroda, R., Hayashibe, H., Yoshisuka K., Simultaneous Determination of Traces of Gold (III), Platinum (IV) and Palladium (II) in Their Binary Mixtures by Derivative Spectrophotometry, *J. Race And Microprobe Techniues*, 7 (4), 263-277, 1989.
39. Tsukara, I., Extraction-Spectrophotometric Determination of Gold in Copper, Silver, Lead, Blister Copper, Copper Concentration Anode Slime with 4,4-bis (dimethylamino)-thiobenzophenone, *Talanta*, 24, 633-639, 1977.
40. Pu, Q., Su, Z., Hu, Z., Chang, X., 2- mercaptabenzothiazole-banded Silica Gel As Selective Adsorbent For Preconcentration Of Gold, Platinum And Palladium Prior To Their Simultaneous Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Determination, *J. Of Anal. Atomic Spec.*, 13, 249-253, 1997.
41. Begerow, J., Turfeld, M., Dunemann, L., Determination of Physiological Noble Metals in Human Urine Using Liquid-Liquid Extraction and Zeeman Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem. Acta*, 340, 277-283, 1997.
42. Mojski, M., Extraction of Gold, Palladium and Platinum From Chloride, Bromide and Iodide Solution With Di-N-Octyl Sulphide (DOS) In Cyclohexane, *Talanta*, 25, 163-165, 1978.
43. Rivoldini, A., Haile, T., Gold Determination in Ore and Concentrated Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Chromatographic Separation With Amberlite XAD-7 Resin, *Atomic Spec.*, 3, 10, 1971.
44. Fritz, J.S., Millen, W.G., Chromatographic Separation and Colorimetric Determination of Gold, *Talanta*, 18, 323-327, 1971.

45. Kallmann, S., Hobart, E.W., Determination of Silver, Gold and Palladium by A Combined Fire-Assay Atomic Absorption Procedure, *Talanta*, 17, 845-850, 1970.
46. Kirkbright, G.F., Tinsley, H.M., Detemination of Platinum Metals and Gold by Optical Emission Spectrometry with A Radio Frequency Inductively-Coupled Argon Plasma Source, *Talanta*, 26, 41-45, 1979.
47. Terada, K., Kawamura, H., Preconcentration of Gold (III), Platinum(II) and Ruthenium (III) with Dithiocarbamate-Chitin, *Anal. Sci.*, 7, 71-74, 1991.
48. Signiholf, G.P., Santos, A.M., Determination of Gold In Geological Samples at Parts Per Millard Levels by Flameless Atomic-Absorption Spectroscopy, *Mikrochem. Acta*, 2, 33-40, 1976.
49. Brooks, P.R., Holzbecher, J., Zang, A., A Rapid Method for the Determination of Gold and Silver in Sulfide Ores and Rocks, *Atomic Spectroscopy*, 2, 77-80, 1981.
50. Brajter, K., Slomawska, K., Detemination of Gold in The Presence of Platinum and Palladium by Electrothermal Atomization Atomic Spectrometry, *J. Of Nal. Atom. Spec.*, 2, 167-170, 1987.
51. Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L., Tufekci, M., Separation and Enrichment of Gold(III) From Environmental Samples Prior To Its Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *J. Hazard. Mater.* 149, 317–323, 2007.
52. Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., Novel Solid Phase Extraction procedure for Gold(III) on Dowex M 4195 Prior To Its Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *J. Hazard. Mater.* 156, 591–595, 2008.
53. Hassanien, M.M., Abou-El-Sherbini, K.S., Synthesis And Characterisation Of Morin-Functionalised Silica gel for The Enrichment of Some Precious Metal İons, *Talanta* 68, 1550–1559, 2006.
54. Etçioğlu, S., (Poli)-Amin-Silika Materyalleri İle Au(III)' ün Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.

55. Liang, P., Zhao, E., Ding, Q., Du, D., Multiwalled Carbon Nanotubes Microcolumn Preconcentration and Determination of Gold in Geological and Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 63, 714-717, 2008.
56. Saitoh, T., Suzuki, S., Hiraide, M., Solid Phase Extraction of Some Precious Metals From Hydrochloric Acid To Polystyrene–Divinylbenzene Porous Resin Impregnated With Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant, *J. Chromatogr. A* 1097, 179–182, 2005.
57. Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., A Sorbent Ectraction Procedure for the Preconcentration of Gold, Silver And Palladium on An Activated Carbon Column, *Anal. Lett.* 33, 513–525, 2000.
58. Xiao, M.F., Chen, S.Z., Lu, D.B., Zhan, X.L., Determination of gold in geological sample by indutively coupled plasma mass spectrometry after carbon nanofibers seperation and preconcentration, *Spectorc. Spec. Anal.*, 28, 444-446, 2008.
59. Tang, B., Zhang, H., Wang, Y., On-line seperation, preconcentration and determination of trace amounts of gold in mineral sample by flow injection catalytic kinetic spectrofluorimetry, *Anal. Chim. Acta.*, 525, 305-311, 2004.
60. Tanaka, N., Oura, Y., Ebihara, M., Determination of Iridyum and gold in rock samples by using pre-concentration neutron activation analysis, *J. Radional. Nucl. Ch.*, 278, 603-606, 2008.
61. Liu, R., Liang, P., Determination of gold by nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel packed microcolumn and flame atomic absoroption spectrometry in geological and water samples, *Anal. Chim. Acta.*, 604, 14-118, 2007.
62. Liang, P., Zhao, E., Ding, Q., Du, D., Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta.*, 63B, 714-717, 2008.
63. Yu, J.H., Dai, P., Ge, S.G., Zhang, L.N., Tan Y., Li B., Preconcentration and seperation of gold (III) from ore samples by solid phase extraction prior to its catalytic fluorescent determination, *Specrosc. Lett.*, 42, 42-48, 2009.

64. Dhawale, B.A., Rajeswari, B., Goyal, N., Godbole, S.V., Determination of gold and palladium in plutonium uranium/thorium extraction in high level liquid waste by graphite furnace – atomic absorption spectrometry, P. Natl. Acad. Sci. India. A-Phy., 78A, 293-297, 2008.
65. Li, H., Zhai, Y., Solid phase extraction of trace Au(III) with SDG and determination by the catalytic spectrophotometric method, Rare. Metals:, 27, 560-565, 2008.
66. Bozkurt, S.S., Merdivan, M., Solid phase extraction of gold(III) on silica gel modified with benzoylthiourea prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry, Environ. Monit. Assess., DOI 10. 1007/s 10661-008-0561-6, 2008.
67. Ye, Y.Q., Liang, J.J., Xu, Y.R., Jishou, Z., Qiufen, H., Study on solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace gold, Asian. J. Chem., 21, 2726-2732, 2009.
68. Liu, Z.H., Zhou, F.M., Jiang, F.M., Huang, R.H., Yang, L., Zhou, L.Z., Determination of trace gold by flame atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration with loaded nanometer titanium dioxide, Spectrosc. Spect. Anal., 28, 456-459, 2008.
69. Merritt, W., Settle, D., Instrumental Methods of Analysis, p.129–138, International Student Edition, New York, 1981.
70. Yıldız, A., Genç Ö.Enstrümantal Analiz, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
71. Gündüz, T., Instrümantal Analiz, s.317 – 332, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
72. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, 115–272, 673–695, 1997.
73. Enstrümantal Analiz Laboratuvar Notları, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
74. Oymak, T., Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.

75. Sürme, Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun(II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.
76. Kuş, Ş., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, 12, 1994.
77. Ebdin, L., An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach, Hayden, London, 42–57, 1982.
78. Ou, Y.B., Recent Developments In The Determination Of Precious Metals, Analyst 121 (2), 139-161, 1996.
79. Özdemir, N., Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri. 1999,
80. Kars, A., Doğal Örneklerdeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
81. Tokaloğlu, Ş., XAD-1180 Reçinesi İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
82. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181–203.
83. <http://www.thelabrat.com/protocols/SyntheticSeaWater.shtml>
84. Akimbaeva, A.E., Ergozhin, E.E., Sorption of Gold (III) Ions from Hydrochloric Acid Solutions by Aminated Shungite, Russian Journal of Applied Chemistry, 77, 1754-1756, 2004.
85. Sillen, A.E., Martell, M., Stability Constant of Metal Ions Complexes, The Chemical Society, London 1964.
86. Hajkova, J., Kanicky, V., Otruba, V., Preconcentration and separation of gold modified silica gel, Collect. Czech. Chem. Commun, 65, 1848-1864, 2000.

87. Minamisawa, H., Arai, N., Tatehara, Y., Okutani, T., Determination of traces of gold(III) in water By metal furnace atomic absorption spectrophotometry after adsorption of gold(III) on the Chitin, Nippon Kagaku Kaishi, 512-517, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre ÜNSAL

Baba Adı : Hüseyin

Ana Adı : Kiraz

Doğum Yeri : İncesu

Doğum Tarihi : 03.06.1985

İlk ve orta öğrenimini 2003 yılında İncesu'da tamamladı. 2003 yılında kazanmış olduğu Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2007-2008 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri:

Adres: İhsanaras Mah. Alpaslan Cad. No: 60/2

38560 İncesu/KAYSERİ

Tel: 0352 691 43 68

GSM: 0506 629 34 63

y.emreunsal@hotmail.com

yunusemreunsal@gmail.com