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

BAZI ESER METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Seher ŞENER

Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından FBY-10-3396 kodu ile desteklenmiştir.

Eylül 2013
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Seher ŞENER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocamProf. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmayı, FBY-10-3396 kodu ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen eşime ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Seher ŞENER

Kayseri, Eylül 2013

BAZI ESER METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

Seher ŞENER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2013
Danışman: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ÖZET

Katı faz olarak poli (N,N'-dipropiyonitril-metakrilamit-ko-divinil benzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) reçinesi sentezlendi. Bu reçine değişik su örneklerindeki eser Ni (II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanıldı. Sentezlenen reçinenin karakterizasyonu elementel analiz ve infared spektrometresi ile belirlendi. Kolon katı faz ekstraksiyonunu etkileyen pH, elüent hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi gibi parametreler incelendi. Optimum pH 3 olarak belirlendi. Tutunan metal iyonları 10 ml 1 M HCl kullanarak kolondan elüe edildi. Yüksek bir zenginleştirme faktörü, 40-100, düşük bağıl standart sapma, ≤2,8 ve düşük gözlenebilme sınırı değerleri, ≤1,74 μg L^{-1} elde edildi. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi tüm elementler için 6,80-12,4 mg g^{-1} aralığında bulundu. Reçinenin yeniden kullanılabilirliği mükemmeldi. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelerin analizi (TMDA-70 göl suyu ve SPS-WW1 Batch 111- Atık suyu) ve su örneklerinde geri kazanma çalışması ile onaylandı. Yöntem çeşme suyu, göl suyu ve baraj suyundaki metal iyonlarının tayininde başarılı bir şekilde uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Şelat yapıcı reçine, Önzenginleştirme, Elementel analiz, Su, Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi

SEPARATION/PRECONCENTRATION OF SOME TRACE METAL IONS BY SOLİD PHASE EXSTRACTION AND THEIR DETERMINATION BY AAS

Seher ŞENER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M. Sc. Thesis, September 2013
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Serife TOKALIOĞLU

ABSTRACT

A solid phase extractor, poly (N,N'-dipropionitrile methacrylamide-co-divinylbenzene-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) was synthesized and used for separation / preconcentration of traces Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), and Pb(II) from various water samples by flame atomic absorption spectrometry. The characterization of the synthesized resin was performed by elemental analysis and infrared spectrometry. The parameters such as pH, volume and concentration of eluent, flow rate of sample solution, sample volume and interfering ions affecting the column solid phase extraction were examined. The optimum pH was found to be 3.0. The retained metal ions were desorbed from the column with 10 mL of 1 mol L^{-1} HCl as eluent. A high preconcentration factor, 40-100, low relative standard deviation, $\leq$ 2.8 % and low detection limit values, $\leq$ 1.74 μg L^{-1} were obtained. The adsorption capacity of the resin was found to be in the range of 6.80- 12.4 mg g^{-1} for all the elements. The reusability of the resin was excellent. The accuracy of the method was confirmed by analyzing certified reference materials (TMDA-70 lake water and SPS-WW1 Batch 111-Wastewater) and also spiked water samples. The method was successfully applied for the determination of metal ions in tap water, lake water, and dam waters.

Keywords: Chelating resin; Preconcentration; Elemental analysis; Water; Flame atomic absorption spectrometry

İÇİNDEKİLER

BAZI METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
KABUL ONAY iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

1.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri 4
1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme 6
1.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme 7
1.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme 8
1.1.4. İyon Değiştirme 8
1.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme 8
1.1.6. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme 9
1.2. Adsorpsiyon İzotermi 9
1.3. Katı Faz İle İlgili Yapılan Çalışmalar 10

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi 13

2.2. Işın Kaynakları 15

2.2.1. Oyuk Katot Lambaları 15

2.2.2. Çok Elementli Lambalar 16

2.2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları 16

2.3. Kaynak Modülasyonu 17

2.4. Atomlaştırıcılar 17

2.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar 17

2.4.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar 20

2.5. Monokromatör 20

2.6. Alıcı 21

2.7. AAS'nin Analitik Performansı İle İlgili Terimler 21

2.7.1. Duyarlık 21

2.7.2. Doğruluk 21

2.7.3. Kesinlik 21

2.7.4. Gözlenebilme Sınırı (DL) 21

2.7.5. Tayin Sınırı[LOQ] 22

2.7.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık 22

2.8. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini 22

2.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi 22

2.8.2. Standart Ekleme Yöntemi 23

3. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Aletler 24

3.1.1.Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi 24

3.1.2. pH Metre 25

3.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler 25

3.3. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu 26

3.4. Ni^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Mn^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}ve Pb^{2+} İçin Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi 27

3.5. pH Etkisi 27

3.6. Elüent Cinsi, Derişimi Etkisi 28

3.7. Örnek Hacminin Etkisi 28

3.8. Örnek Akış Hızının Etkisi 30

3.9. Girişim Yapan İyonların Etkisi 30

3.10. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı 30

3.11. Adsorpsiyon Kapasitesi 32

3.12.Çeşme Suyu, Baraj Suyu, Göl Suyu Örneklerinde Eser Element Tayini 32

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR 37

ÖZGEÇMİŞ 40

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Alev türleri 19

Tablo 3.1. AAS için Aletsel Değişkenler 24

Tablo 3.2. Eser metal iyonlarının geri kazanma değerlerine elüent cinsi ve derişimi etkisi 29

Tablo.3.3. Matriks bileşenlerinin etkisi 31

Tablo 3.4. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı 32

Tablo 3.5. Adsorpsiyon kapasitesi değerleri 32

Tablo 3.6. Su örneklerinde Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} tayini (100 ml çeşme ve baraj suyu, 50 ml göl suyu) 33

Tablo 3.7. Sertifikalı referans madde analizi sonuçları 34

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. AAS' nin blok şeması. 14

Sekil 2.2. Tek ışık yollu ve çift ışık yollu AAS. 14

Şekil 2.3. Oyuk katot lambası. 15

Şekil 2.4. Elektrotsuz boşalım lambası. 16

Şekil 2.5. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler. 18

Şekil 2.1. Şelat yapıcı reçinenin yapısı 26

Şekil 2.2. Şelat yapıcı reçinenin FTIR spektrumu 27

Şekil 2.3. Eser metaliyonlarının geri kazanım değerlerine pH etkisi (elüent: 10 ml 2 M HNO_3, adsorban miktarı: 0,5 g) 28

Şekil 2.4. Eser metaliyonlarının geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisi 29

Şekil 4.5. Eser metal iyonlarının geri kazanma değerlerine örnek akış hızının etkisi ... 30

GİRİŞ

Eser element terimi genellikle katılarda % 0,01'in altındaki derişimlerde, çözeltilerde ppm ve ppb düzeyinde bulunan elementler için kullanılır. ppm, 1 L çözeltide çözünen maddenin mg cinsinden değeridir. (mg/L). Çözeltilerde ppm mg/L, ppb µg/L olarak verilirken, katılarda ppm µg/g ve ppb ng/g olarak verilir.

Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır, hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücuda bir eser elementin gereğinden az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati bir öneme sahip olan eser elementler çeşitli nedenlerle yüksek dozda alındıkları takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Bu nedenle birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup günümüzde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Eser elementlerin tayinleri, düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle zordur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma–zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve elüsyonunu esas alan katı faz ekstraksiyon yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler kullanım alanı bulmaktadır. Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında zeolitler, killer, Amberlite XAD reçineleri, silikajel, C18, naftalin v.b. sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında analitin

organik ve anorganik kompleks yapıcı maddelerle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutunan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP–AES), indüktif eşlemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP – MS), v.b. enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir[1].

Bu çalışmada Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde senztezlenmiş şelat yapıcı polimer N,N'-dipropiyonitril metakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit poli (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesi ile dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme sonrası Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} derişimlerinin tayini için yeni bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} iyonları şelat yapıcı polimer üzerinde adsorplanmış ve tutunan Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} iyonları 1M HCl ile elüe edilerek geri kazanılmıştır. Elüattaki Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, elüent türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı ve kesinlik değerleri bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu için SRM analizi yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem çeşme suyu, göl suyu, baraj suyu örneklerinde Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} tayini için uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

"Eser derişim" olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce % 10^{-1} – 10^{-2}, seyrek olarak da %10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950'lerde %10^{-3} – 10^{-5}, 1965'lerde ise % 10^{-6} – 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. İlk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise %10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6}'nın altındaki derişimler ultra eser olarak bilinmektedir.

Son yıllarda analitik kimyanın en önemli dalı haline gelen eser element analizleri, hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerinde etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri, doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini ve bunun gibi birçok değişik alandaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır.

Eser element analizi terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser analizde örnek alma aşamasında problem baslar. Özellikle katı örneklerde homojen olmayan bir eser element dağılımı olabilir. Uygun örneğin alınması halinde, tayinde kullanılacak olan aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar problem oluşturur. Eser elementin derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilmez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve

zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır;

1. Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bilesen, yan bilesen ve eser elementlerin analizi.
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır[1-3].

1.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

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

1– Makro – Mikro ayırma: Ana bilesen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
***2–Mikro– Makro ayırma*:** Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bilesen çözeltide kalır.
***3– Mikro – Mikro Ayırma*:** Eser bileşenler diğer bileşenlerden ayrılır. Eser analizde ilk uygulama pek kullanılmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır. Zenginleştirme yöntemleriyle eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir. Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimidir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$\%\ RA = QA / QA^0 x100$
Burada;

QA^0: Numunede bulunan analiz elementinin miktarı.
QA: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı olup ideal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman

mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimidir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır. (RT/M) Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$RT/M=QT/ QA^0/ QM/ Q^0M$

Burada

M matriksi, T'de söz konusu elementi göstermek üzere;
Q^oT ve Q^oM: Başlangıçtaki T ve M miktarıdır.
QT ve QM: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır.

Eser analizde zenginleştirme yöntemleri önemli fonksiyonlar üstlenmektedir. Zenginleştirme teknikleriyle;

1. Eser element miktarının, ortam miktarına oranı artırılır.

2. Orjinal ortam bileşenleri (matriks) yerine, yeni ve tayin tekniği için uygun ortam oluşturulur.

3. Özellikle çözme işlemiyle kombine olarak kullanılan zenginleştirme işlemiyle, yeni ortamda analit homojen dağılma gösterir.

4. Kalibrasyon için gerekli standart hazırlaması kolaylaşır.

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken su ölçütler dikkate alınmalıdır;

1. Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi.

2. İstenilen eser element sayısı

3. Eser elementlerin en düşük derişim sınırları

4. Yöntemin geri kazanma değeri

5. Zenginleştirme faktörü

6. Kontaminasyon

7. Örnek büyüklüğü

8. Örnek sayısı

9. Tekniğin karmaşıklığı

10. Zenginleştirme için geçen süre

11. Fiyat ve laboratuar şartları

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser elementin organik faz içerisine özütlenmesi eser elementin nötral bir yapı içerisine alınmasını esas alır. Bu tip bir reaksiyonda kullanılan nötral yapılar; şelat, iyon çifti ve kovalent yapılardır.

1. Eser Elementlerin Şelat Ekstraksiyonu: Doğal sular, atık sular, yüzey suları ve yeraltı sularında bulunan çeşitli düzeylerdeki eser elementler uygun bir pH'da şelatlarına çevrilerek örneğe göre küçük hacimli bir organik faz içerisine ekstrakte edilir. Organik faz içerisine alınan bu elementler deriştirilmis olarak doğrudan veya tekrar sulu faza geri ekstrakte edilerek çeşitli tayin teknikleriyle tayin edilirler. Ekstraksiyon sadece sıvı örneklerin değil katı örneklerinde matriksten kurtarılmasında kullanılır. Bunun için ilk basamak katı örneğin çözülmesidir. Selat ekstraksiyonunda ilk işlem sulu fazdaki örneğin içerdiği elementlere bağlı olarak uygun reaktif seçimidir. Reaktif istenilen eser elementlerle şelat oluşturmalı, istenmeyen bileşenlerle şelat oluşturmamalıdır. Bu anlamda şelatlar, özellikle alkali ve toprak alkali bileşiklerindeki veya bunları içeren örneklerdeki eser elementlerin ekstraksiyonunda da tercih edilir. Çünkü şelat yapıcı ligandlar alkali ve toprak alkalilerle bazı istisnalar da olsa genelde şelat oluşturmazlar.

2. İyon Çifti Ekstraksiyonu: İyon çifti kompleksleri de nötral yapılar olduğu için organik çözücüler içerisine ekstrakte edilebilirler. İyon çifti komplekslerinin ekstraksiyonunda kantitatif eşitlikler veya formüller türetmek zordur. Çünkü iyon

çiftleri aşırı kuvvetli elektrolitler varlığında oluşur. Aynı zamanda çok sayıda denge ile farklı yapılı iyon çiftleri de bulunabilir. İyon çiftlerinden ekstraksiyonda en çok inorganik kompleksler kullanılır. İyon çiftleri genellikle inorganik ligandların oluşturduğu anyonik komplekslerle H^+ iyonu arasında gerçekleşir. [H^+, ML^-n+1] Ekstraksiyon işleminde seçimlilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türüne sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır. Ekstraksiyon verimliliği, sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanır. Dağılma oranı D ile belirlenir.

D= Corg/Csulu

Denge kurulduğunda, Corg: analitin organik fazdaki toplam derişimi, Csulu: analitin sulu fazdaki toplam derişimini ifade etmektedir. Ekstraksiyon işlemlerinde verimliliği artırmak için; sinerjik etki, birlikte ekstraksiyon ve tuz etkisi işlemlerinden yararlanılır.

1.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme metotlarının elementlerin ayrılmasında kullanımı sulu çözeltilerde bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Eser elementlerin çözeltide birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında, kollektör denilen toplayıcılar kullanılır. İnorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak, eserlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanması sağlanır. Birlikte çöktürmenin mekanizması, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve deneysel şartlara bağlıdır. Buna göre birlikte çökme; hapsetme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon seklinde üç mekanizma gösterir.

Örnek çözeltisine, yeteri miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için de taşıyıcı miktarının mümkün olduğu kadar az olması gerekir. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek basına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Çöktürme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır. Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bilesen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

1.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerinden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve sekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

1.1.4. İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği eser element zenginleştirilmesinde çok geniş uygulama alanı bulan bir yöntemdir. İyon değiştirme yöntemi pratikte üç şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi çözelti ve iyon değiştiricinin aynı kapta etkileştirdiği çalkalama tekniğidir. İkincisi örnek çözeltisinin iyon değiştirici kağıt veya membran filtreden geçirilerek eser elementlerin tutulduğu filtrasyon tekniğidir. Üçüncü teknik ise uygulamada en çok kullanılan ve iyon değiştirme yöntemi denince ilk akla gelen kolon tekniğidir. Çalkalama tekniğinde eser element iyonunun bulunduğu çözelti, reçine ile çalkalanır. Belli bir süre dağılma dengesinin kurulması beklenir. Süzme ile reçine çözeltiden ayrılır. Reçine uygun çözeltilerle etkileştirilip eser elementler çözelti teknikleri ile tayin edilebileceği gibi, direkt katı analiz teknikleriyle de tayin edilebilir. Filtrasyon tekniğinde, örnek çözelti iyon değiştirici kağıt veya membran filtreden geçirilir. Filtre doğrudan veya bozundurularak eser elementler tayin edilir. Kolon tekniğinde, iyon değiştirici reçine ile dolgulu kolondan eser elementleri içeren büyük hacimli çözeltiler geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

1.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme

Uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element

arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak iki şekilde yapılabilir. Ancak inorganik analizde eser elementlerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

1.1.6. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon artışı denir. Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin basında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller ve plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömür, silikajeller ve özel polimerlerdir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

1.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Belli miktarda adsorban yüzeyinde çözeltinin derişimi arttıkça daha çok madde adsorplanır. Başlangıçta bu olay hızlı gerçekleşirken, yüzeyin doymasıyla adsorpsiyondaki artış azalır [2-3]. Adsorpsiyon dengesi: Katı + çözelti $\leftrightarrow$ Katı – adsorplanmış faz şeklinde yazılabilir. Herhangi bir adsorbanın adsorpsiyon verimi genel olarak iç yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımına bağlıdır. Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Burada:

x : m kütlesindeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg veya mol)

m: Adsorbanın kütlesidir (g)

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında, çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın basıncındaki ya da hacmindeki azalmadan madde miktarına kolaylıkla geçilebilir. Pek çok halde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda bir doymuşluğa varılır. x / m oranı bir sınır değere erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış maddenin tek tabakalı bir adsorpsiyon oluşturmasına karşılıktır. 1g adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle gram basına mg veya mol olarak bilinir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının 1 gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Bu durumu açıklayabilmek için Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından Langmuir denklemi adını alan, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bir izoterm denklemi türetilmiştir. Oysa Freundlich eşitligi bu sonucu açıklayamaz. Alman fizikokimyacısı Finlay Freundlich tarafından türetilen ve Freundlich izotermi denilen bagıntı $x/m = aC^b$ seklindedir. Burada a ve b karakteristik sabitler olup C: çözeltideki adsorbanın denge derişimidir (mol/ L) [1-2].

1.3. Katı Faz İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Meesri ve arkadaşları, benzotiyoazol grubu işlevselleştirilmiş polistren-divinil benzen (PS-DVB) reçinesi kullanarak Cd(II), Cu(II),ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirdiler. Hazırlanan reçineyi elementel analiz, ve infrared spektroskopisi ile karakterize ettiler. Ekstraksiyon şartlarını çalkalama tekniği ile optimize ettiler. Optimum pH Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} iyonları için sırası ile 8, 7 ve 6 olarak belirlemişlerdir [4].

Madrakian ve ark. sentetik ligandlarla modifiye edilmiş silika jel dolgu kullanarak eser düzeydeki bazı geçiş elementlerinin zenginleştirilmesi için bir yöntem önerdiler. Metal iyonları 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazinle modifiye edilmiş silika jel üzerinde adsorbe edildi ve sonra 1mol/L HCl kullanarak elüe edildi. Metal iyonlarının tayini alevli atomik absorpsiyom spektrometresi ile yapıldı. Yöntem, musluk suyu, göl suyu, idrar ve elma yapraklarında bu iyonların analizi için yüksek kesinlik ve doğrulukla uygulanmıştır [5].

Li ve ark. eser miktardaki Cr(III) ve Pb(II)'nin tayini için yeni bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntemde adsorban olarak zinkon ile modifiye edilmiş aktif karbon kullandılar (AC-

ZCN). Metal iyonlarının tayini için ICP-OES kullandılar. pH:4'te Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının AC-ZCN üzerinde adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 17.9 ve 26.7 mg/g olarak belirlendi. Elusyonu 1mL 0.1 mol/L HCl ile yapıldı. Yöntemi su ve biyolojik örneklerde Cr(III) ve Pb(II) tayini için kullandılar [6].

Guo ve ark. Cd, Hg, Ni,Co, Cu, ve Zn iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem için 2-(metiltiyo) anilinle modifiye edilmiş Amberlite XAD-2 reçinesi kullanıldı. Geliştirdikleri yöntemi musluk suyu ve nehir suyu örneklerinde metal iyonlarının tayini için kullandılar. Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn için sırasıyla 0.002, 0.028, 0.033, 0.045, 0,041, 0,064 mg/L ve 0.041, 0.043, 0.052, 0.064, 0.058, 0.083 mg/L olarak bulunmuştur [7].

Lemos ve ark. Cd(II) tayini için bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem için on-line zenginleştirmede adsorban olarak 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-krezol ile modifiye edilmiş polüretan köpük kullandılar (BTAC). Polüretan köpük dolgulu mini kolonda tutunan Cd(II) iyonları 0.1 mol/L HCl ile elue edildi ve FAAS ile tayin edildi. Zenginleştirme faktörünü 41, gözlenebilme sınırını 0.27 mg/L olarak belirlediler. Bu yöntemi biyolojik referans maddelerde Cd(II) derişimini belirlemek için kullanmışlardır [8].

Tokalıoğlu ve ark. su örneklerindeki eser düzeydeki Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) and Fe(III) iyonlarının poli[N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-ko-divinilbenzen] şelat yapıcı reçine kullanarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [9].

Tokalıoğlu ve ark. poli(2-tiazolmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit şelat yapıcı reçinesi kullanarak sularda, biyolojik ve gıda örneklerindeki çinko'yu online olarak zenginleştirmiş ve FAAS de tayin etmişlerdir [10].

Turan ve ark, poly (2-tiazolmetakrilamit-ko-divinikbenzen -ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) şelat yapıcı reçine kullanarak katı faz ekstrasiyon çalışmasında çeşitli su, sediment ve çay örneklerindeki eser düzeydeki metal iyonlarını zenginleştirmiş ve FAAS de tayin etmişlerdir [11].

Atia ve ark, Hg adsorpsiyonu için amin merkaptan gruplu şelat yapıcı reçine hazırlamışlardır. Çalkalama ve kolon metodu kullanmışlardır [12].

Islam ve ark, p-hidroksi benzonoik asit ile yüklenmiş amberlit XAD-4 reçinesi kullanarak Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının multi vitaminlerden, yapay bebek sütlerinden, hidrojenize edilmiş yağ ve balık örneklerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için çalkalama ve kolon tekniklerini içeren yeni bir yöntem geliştirdiler [13].

Fan ve ark, katı faz olarak xylenol orange ile modifiye edilmiş silika jel kullanarak Hg(II) iyonlarının yüzey suyu, musluk suyu ve yapay deniz suyundan ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirdiler [14].

Shah ve ark, katı faz olarak ditizon yüklü poli(vinilpiridin)-bazlı şelat yapıcı reçine kullanarak Pd(II) ve Pt(II) iyonlarını Au(III) ve Ni(II) iyonlarından ayırmak için yeni bir yöntem geliştirdiler [15].

Gang ve ark, makropöroz epoksi reçinesi kullanarak Ga(II), In(III), Bi(III), Sn(IV), Pb(II), V(V) ve Ti(IV) iyonlarının değişik su örneklerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirdiler [16].

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

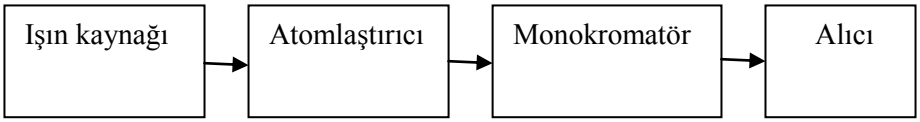
Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. 3000 K den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Atomlar için absorpsiyon hatları doğal olarak yaklaşık 10^{-5} nm civarında bir genişliğe sahiptirler. Bu genişlik atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki yasama sürelerinin sonucudur. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, Beer–Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin, I0, ortamdan çıkan ışıma şiddetine I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

Beer – Lambert yasası ile $A = \varepsilon bc = \log I_0/I$ şeklindedir [17].

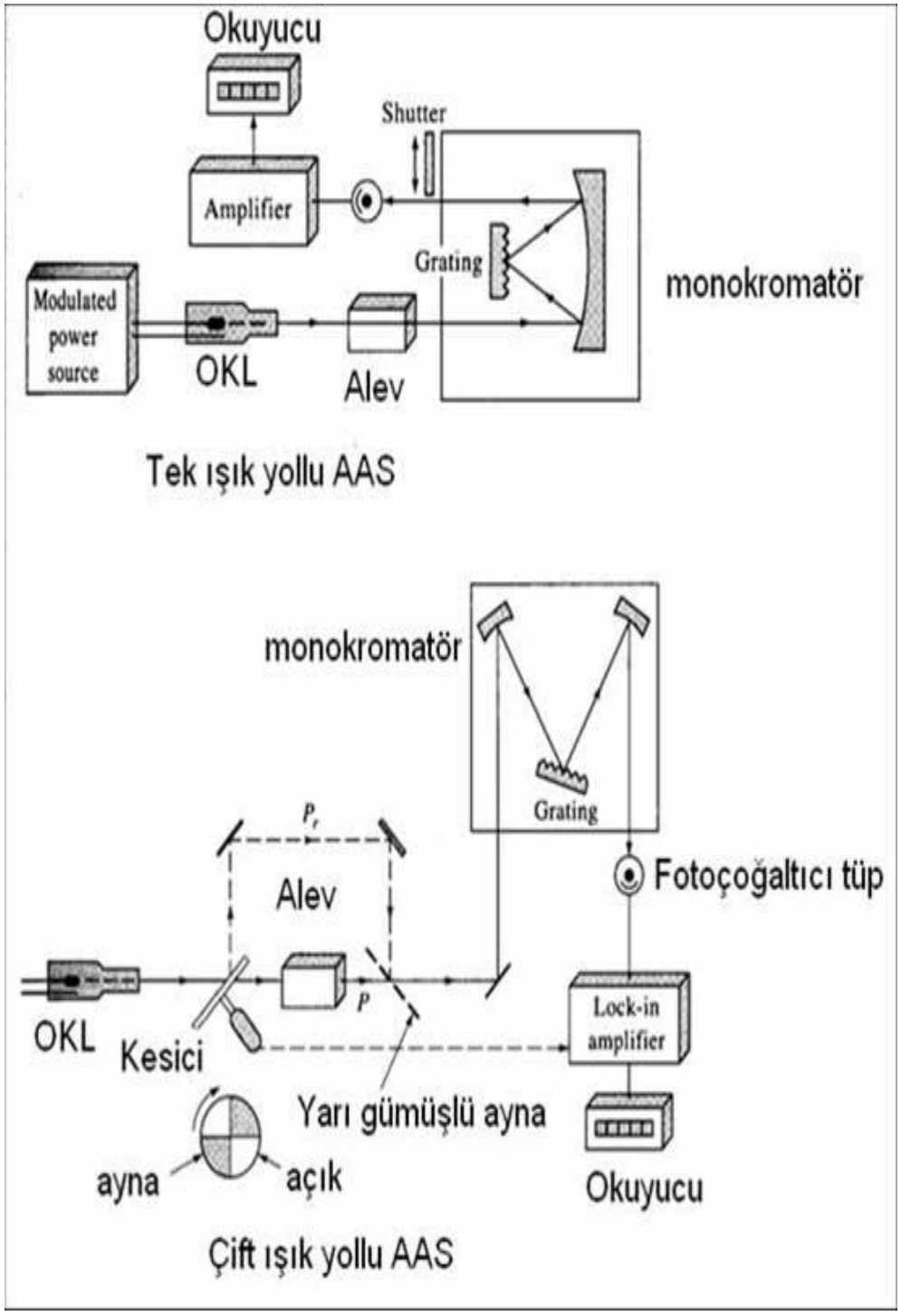
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [17-18].

Şekil 3.1.'de atomik absorpsiyon spektrometresinin blok şeması, Sekil 2.2.'de ise tek ışık yollu ve çift ışık yollu AAS şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. AAS' nin blok şeması.



Sekil 2.2. Tek ışık yollu ve çift ışık yollu AAS

2.2. Işın Kaynakları

2.2.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, 1–5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve tungsten anottan oluşmaktadır. Katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir [17-18].



Şekil 2.3. Oyuk katot lambası.

Elektrotlar arasına 100–400 Volt'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Potansiyel farkı yeterli ise yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ısın yayarlar. Sonuçta metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır. Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddetle ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self–absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

2.2.2. Çok Elementli Lambalar

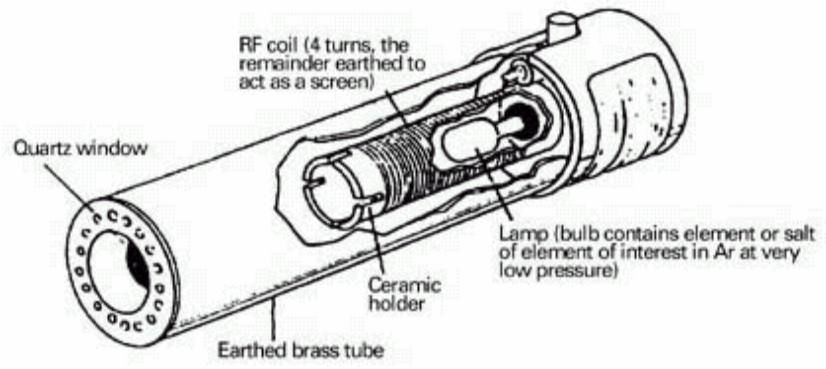
Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerde her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma gereği çok elementli oyuk katot lambalarının geliştirilmesini sağlamıştır. Katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalmasıdır.

2.2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri 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 mikrodalga ışının 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 lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Şekil 2.4' de elektrotsuz boşalım lambasının şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrotsuz boşalım lambası.

2.3. Kaynak Modülasyonu

Atomik absorpsiyon cihazında, alev tarafından yayılan ısının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Bu yayılan ışının çoğu monokromatör tarafından süzülür. Fakat, alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini arttırır. Alevden gelen ışınların, etkisini gidermek için kaynaktan gelen ışını modüle etmek, yani şiddetini sabit frekansta periyodik olarak değiştirmek gerekir. Bu durumda, dedektöre iki tip sinyal ulaşır; kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen sürekli ışınlar. Bu sinyaller, elektrik sinyaline dönüştürülür. Bir basit yüksek geçirgenlikli RC filtre modüle olmamış dc sinyallerini uzaklaştırmak ve yükseltmek için ac sinyallerini geçirmek için kullanılır.

Kaynak modülasyonu için basit ve tam yeterli bir yol, ışın yolunda, kaynak ve alev arasına, bir dairesel metal disk veya kesici koymaktır. Bu diskin çaprazındaki dörtte birlik parçalar ışının geçmesi için uzaklaştırılır. Sabit, bilinen bir hızda dönen disk istenen aralıklarla kesilen bir demet oluşturur. Alternatif olarak, kaynağı besleyen güç, sabit frekansta açılıp kapanarak, ışın kaynağı modüle edilebilir [19].

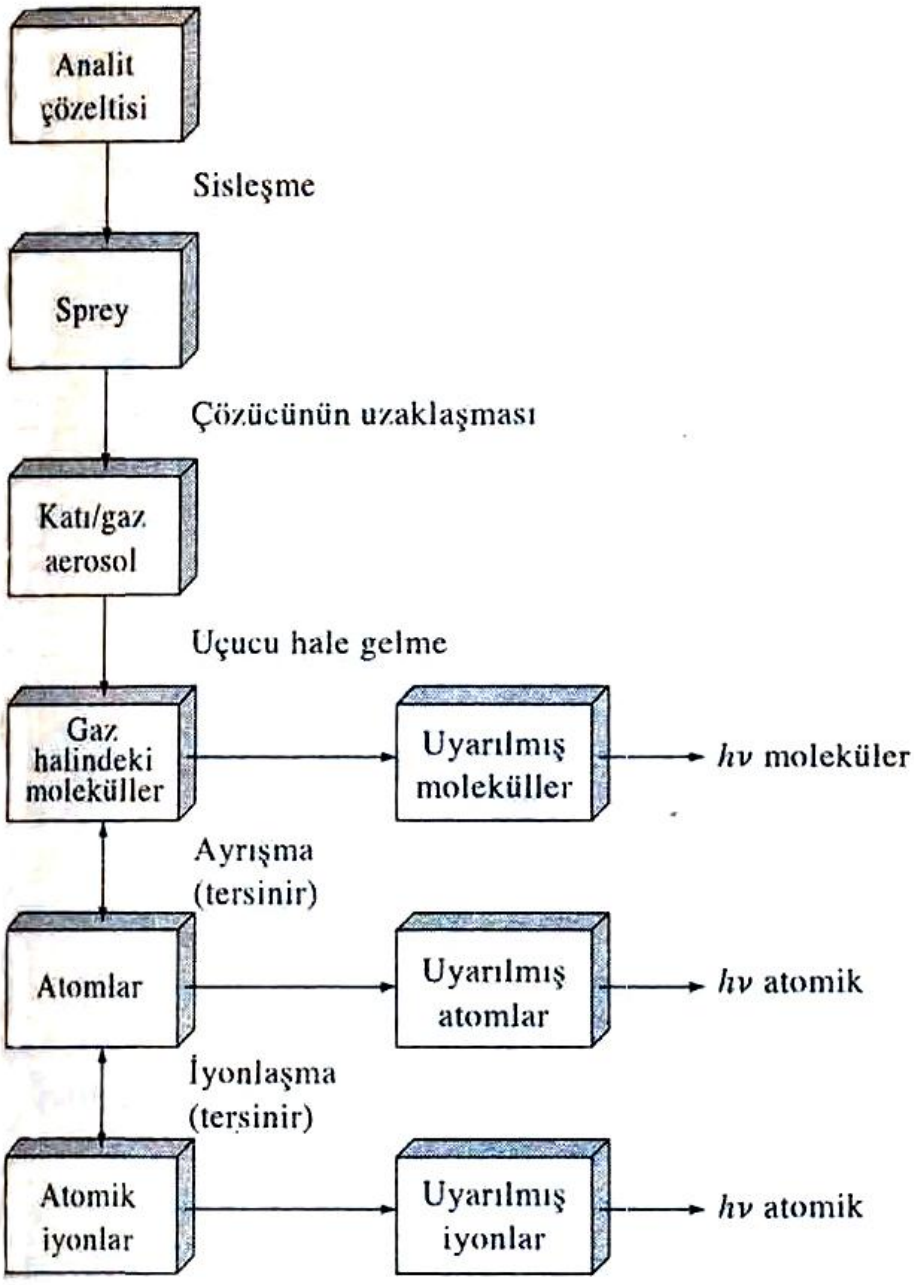
2.4. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır [17-18].

2.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler

buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO_2, CO, C, H_2O, O_2, H_2, H,OH, NO, N_2, gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır.

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece aerosol oluşur ve bu aeresol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 2.1.'de verilmiştir. Bakır, kursun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz–hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen–hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Aluminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilendiazotoksit veya asetilen–oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0,3 – 1,0 mL çözelti kullanılır.

Tablo 2.1. Alev türleri [17]

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (^{0}C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	N_2O	2800
Asetilen	Oksijen	3100

2.4.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar arasında en popüler olanı grafit fırındır. Grafit fırında sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

***1. Kurutma*:** Çözücü buharlaştırılır.

***2.Külleme*:** Çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır.

***3. Atomlasma*:** İlgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklıktır.

***4.Temizleme*:** Sıcaklık maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm atıklarınuzaklaşması sağlanır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlükleri vardır. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır(5-50µL).

2. Aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir.

3. Duyarlık fazladır.

4.Rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) bölgeye düsen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalgaboylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile mümkündür.

5. Katı örneklerin analizi yapılabilmesidir.

2.5. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün görevi oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezoans hattını diğer hatlardan ayırmaktır [17-20].

2.6. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüp kullanılır.

2.7. AAS'nin Analitik Performansı İle İlgili Terimler

2.7.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük birim absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

2.7.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

2.7.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

2.7.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve X=Xkör+3Skör ile bulunan derişimdir. Xkör, kör çözeltinin ortalama sinyali (en az 20 ölçüm) ve Skör'de standart sapmasıdır. Bulunan X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim (Cx) bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

2.7.5. Tayin Sınırı[LOQ]

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düsük oldugundan, gerçek tayinler için kör standart sapmasının bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu degere tayin sınırı (LOQ) denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir RSD değeridir. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir.

2.7.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim- sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Standart ekleme, multi element analizinde eser, minör, majör elementlerin aynı anda tayini gibi faktörler, doğrusal bölgenin belirlenmesinde zorunluluk gerektirmektedir. Ayrıca bu bölge en duyar bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık bağıl standart sapmanın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir.

2.8. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS' de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha

sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

2.8.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karsı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyenin derişimini verir [17-19].

3. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada eser düzeyde bulunan Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla N,N'-dipropiyonitril metakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit poli (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) şelat yapıcı polimer ile dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme sonrası Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}ve Pb^{2+} derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edildi.

3.1. Kullanılan Aletler

3.1.1.Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada . Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd2+, Zn^{2+}, Pb^{2+} tayini için Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çalışma parametreleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. AAS için Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Yarık Genişliği (nm)	C_2H_2 (L dk^{-1})	Air (L dk^{-1})
Ni	232.0	30	0.2	2	17
Co	240.7	30	0.2	2	17
Cu	324.8	30	0.7	2	17
Mn	279.5	20	0.2	2	17
Cd	228.8	4	0.7	2	17
Zn	213.9	10	0.7	2	17
Pb	283.3	10	0.7	2	17

3.1.2. pH Metre

Tüm pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

3.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} ve Pb^{2+} stok çözeltileri (1000 mg/L) onların nitrat ve klorür tuzlarından hazırlandı. Ara stok çözeltileri stok çözeltilerin uygun oranlarda seyreltilmesiyle hazırlandı. Gerekli pH ayarı tampon çözeltilerin kullanımıyla yapıldı. pH 1, 2 için KCl/HCl, pH 3, 4, 5, 6 için CH_3COOH/CH_3COONa, pH 8 için NH_3/NH_4Cl kullanıldı. Polimer Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde hazırlandı.

pH 1,2 tamponu: 100 ml 0,1 M KCl üzerine 0,1 M HCl 'den gerekli hacimde eklendi. Saf su ile hacim 250 ml'ye tamamlandı.

pH 3, 4, 5, 6 tamponu: 100 ml 1M CH_3COOH üzerine 1M NaOH'dan gerekli hacimde eklendi. Saf su ile hacim 250 ml'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 100 ml 1 M NH_3 üzerine 1M HCl'dan gerekli hacimde eklenip hacmi saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

1 M HNO_3, 2 M HNO_3, 2,5 M HNO_3 ve 3M HNO_3 çözeltileri için sırasıyla yoğunluğu 1,39 kg/L olan %65'lik HNO_3'den 7 ml, 14 ml, 17,5 ml alınıp hacmi saf su ile 100 ml'ye tamamlandı.

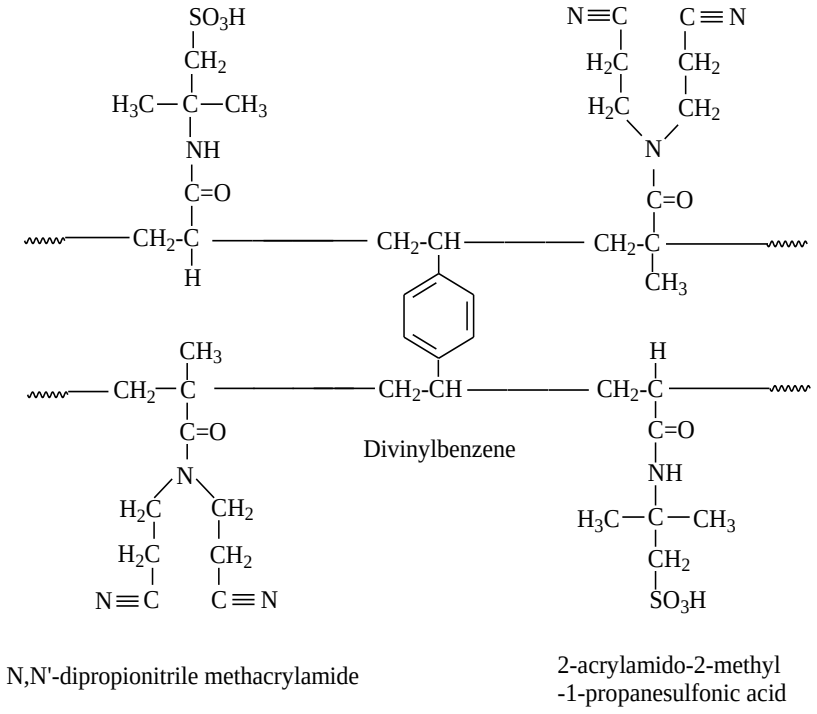
1 M HCl ve 2 M HCl çözeltileri için sırasıyla yoğunluğu 1,19 kg/L olan %37'lik HCI'den 8,3 ml ve 16,6 ml alınıp hacmi saf su ile 100 ml'ye tamamlandı.

25000 ppm'lik Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} stok çözeltileri için sırasıyla, $NaNO_3$'den 4,62 g, KCI'den 2,39 g, $CaNO_3.4H_2O$'dan7,38 g, $MgCl_2$'den 3,10 g tartılıp hacmi saf su ile 50 ml'ye tamamlandı.

10000 mg/l'lik NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} çözeltileri için sırasıyla, $NaNO_3$'den 0,685 g, KCl'den 1,050 g, Na_2SO_4'den 0,792 g tartılıp hacmi saf su ile 50 ml'ye tamamlandı.

3.3. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu

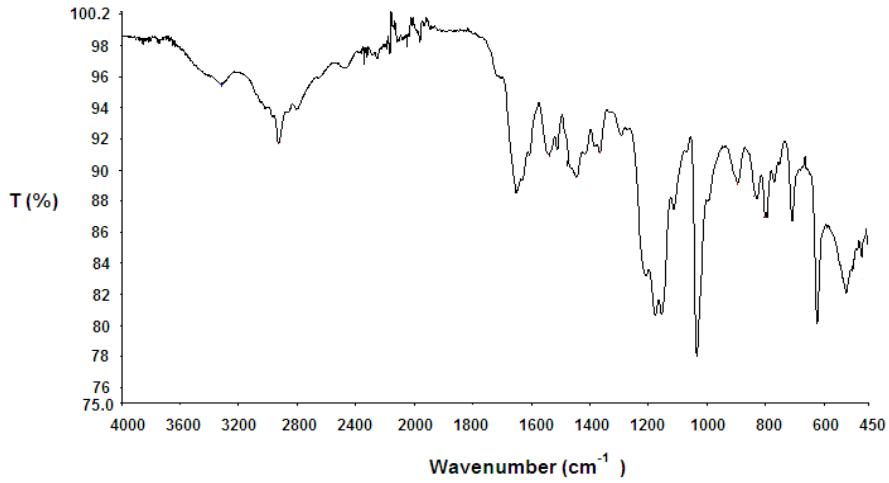
Poli (DPMAAm-co-DVB-co-AMPS) reçinesinin sentezi Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapıldı. Reaksiyon, dimetilformamit çözeltisi içinde bir radikal başlatıcı ile gerçekleştirilmiştir. İki uygun monomer, DPMAAm (1.09 g, 6.0 mmol), AMPS (0.41 g, 2.0 mmol), çapraz bağlayıcı reaktif, DVB (0.26 g, 2.0 mmol), ve başlatıcı 2,2'-azobisizobütironitril,AIBN (0.018g, 0.1mmol) polimerizasyon balonuna ilave edildi. Çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve reaksiyon karışımı, bir yağ banyosu içinde 70 ± 1ºC 'de 3 saat ısıtıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve yavaşça süzüldü. Dietil eter ile yıkandı ve sabit bir ağırlık elde edilinceye kadar 50 ºC 'de vakum altında kurutuldu. Monomerin polimere dönüşümü gravimetrik olarak belirlendi (% 80 verim). Şelat yapıcı reçinenin yapısı şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Şelat yapıcı reçinenin yapısı

Şelat yapıcı reçinenin FTIR spektrumu Şekil 3.2'de gösterilmiştir.FTIR spektrumu (KBR pelet), cm^{-1}: 3320(υ_{NH}), 3050(υ_{CH} aromatik halkaya ait), 2980, 2927 and 2860 (CH_3 ve CH_2 deki$\upsilon_{a\ C-H}$ ve $\upsilon_{s\ C-H}$), 2245 ($\upsilon_{C\equiv N}$), 1651 ($\upsilon_{N-C=O}$), 1446 (-N-C=O'a ait υ_{C-N}), 1600, 1538, 1480 (aromatik halkaya ait $\upsilon_{C=C}$), 1380, 1365 (CH_3 'e ait $\upsilon_{a\ ve}$ υ_s), 1034

(υ_{SO}), 799, 623 (DVB'nin aromatik halkasına ait düzlem dışı eğilme titreşimleri, υ_{CH} ve $\upsilon_{C=C}$).



Şekil 3.2. Şelat yapıcı reçinenin FTIR spektrumu

Poli (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir: (%) Bulunan: C, 61,36; H, 6.98; O, 14,52; N, 10,76; S, 6,38; Hesaplanan (%): C, 61.55; H, 6,95; O, 14.44; N, 10.81; S, 6.25. Bu sonuçlar deneysel ve teorik değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir

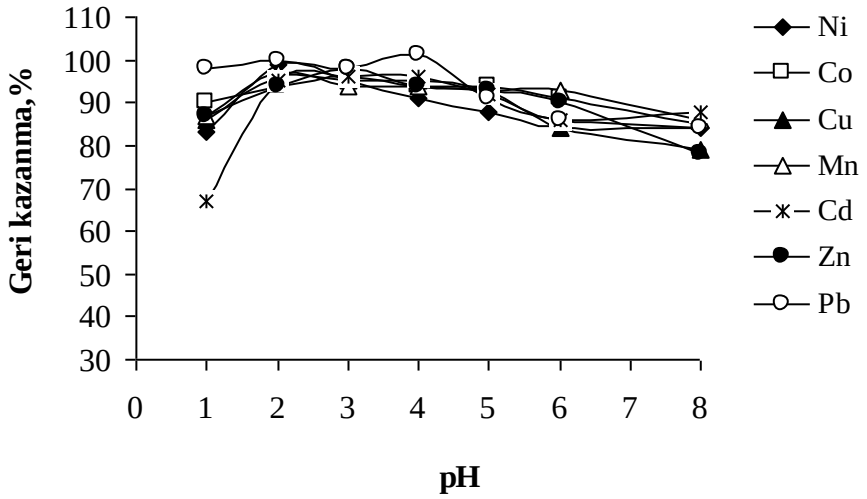
3.4. Ni^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Mn^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}ve Pb^{2+} İçin Geliştirilen Zenginleştirme Yöntemi

5 µg Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, 60 µg Pb^{2+}, 20 µg Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} içeren 25 ml'lik model çözeltinin pH'sı CH_3COOH/CH_3COONa tamponu kullanılarak pH 3'e ayarlandı. Kolon önce pH 3 tamponu ile şartlandırıldı. Sonra model çözeltiler 6 ml/dk akış hızında kolondan geçirildi. Reçine üzerine tutunan Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}ve Cu^{2+} iyonları 10 ml 1 M HCl çözeltisi kullanılarak elue edildi. Elüattaki metal iyon derişimleri AAS kullanılarak tayin edildi.

3.5. pH Etkisi

Çalışılan metal iyonlarının geri kazanma değerlerine pH etkisi model çözeltiler kullanılarak çalışıldı. Çözeltinin pH'ı uygun tampon çözeltiler kullanılarak 1-8 aralığında ayarlandı. Kolonda tutunan metal iyonları 2 M HNO_3 çözeltisi ile elue edildi.

Metal iyon derişimleri AAS ile tayin edildi. Şekil 3.3. geri kazanma değerine pH etkisini göstermektedir. pH 1'de Pb^{2+} hariç bütün iyonların geri kazanım değeri %95'in altında, pH 2, 3, 4'de tüm iyonların geri kazanım değerleri kantitatiftir (≥%95). pH 4'den sonra geri kazanım değerleri tüm iyonlar için düşmüştür. Bu sonuçlara göre optimum pH 3 olarak seçildi.



Şekil 3.3. Eser metaliyonlarının geri kazanım değerlerine pH etkisi (elüent: 10 ml 2 M HNO_3, adsorban miktarı: 0,5 g)

3.6. Elüent Cinsi, Derişimi Etkisi

Şelat yapıcı reçine üzerine adsorbe olan Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının elüasyonu için elüent olarak 10 ml 1M, 2M, 2,5M, 3M HNO_3, 1M, 2M HCl çözeltileri kullanıldı. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir. HNO_3 ve HCl çözeltilerinin çalışılan tüm derişimlerinde geri kazanım değerleri kantitatiftir. Daha sonraki çalışmalarda düşük derişim nedeniyle 1M HCl kullanıldı.

3.7. Örnek Hacminin Etkisi

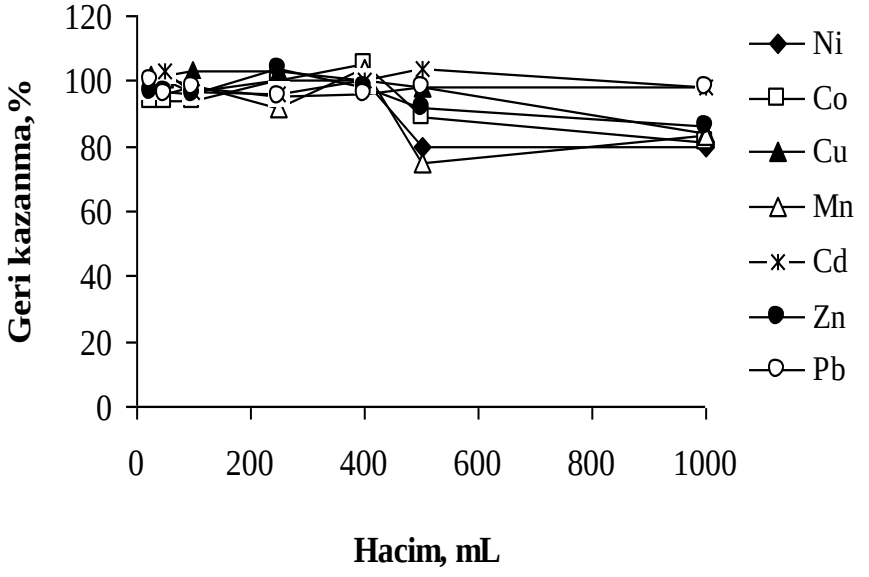
Adsorban üzerinde tutunan Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisini araştırma amacıyla 25-1000 ml hacimli model çözeltiler kolondan geçirildi. Sonuçlar Şekil 3.2.'de verilmiştir. 400 ml'ye kadar tüm hacimlerde sonuçlar kantitatiftir. Pb ve Cd 1000 ml' lik örnek hacmine kadar, Cu,

500 ml'lik örnek hacmine kadar ve Mn, Zn, Ni ve Co ise 400 ml'lik örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanılmaktadır. Bu çalışmada elüent hacmi 10 ml olduğu için zenginleştirme faktörü Pb ve Cd için 100, Cu için 50, Mn, Zn, Ni ve Co için 40 olarak elde edilmektedir.

Tablo 3.2.Eser metal iyonlarının geri kazanma değerlerine elüent cinsi ve derişimi etkisi

Eluent	**Ni**	**Co**	**Cu**	**Mn**	**Cd**	**Zn**	**Pb**
1M HNO_3	96 ± 1[a]	98 ±1	100 ± 3	96 ± 4	105 ± 4	101 ± 1	100 ± 2
2M HNO_3	94 ± 1	99 ± 3	95 ± 3	94 ± 2	98 ± 4	98 ± 4	98 ± 0
2,5 M HNO_3	95 ± 3	96 ±3	96 ± 4	95 ± 0	105 ± 3	97 ± 1	95 ± 4
3M HNO_3	94 ± 1	94 ± 1	94 ± 3	92 ± 1	96 ± 3	96 ± 2	97 ± 2
1M HCl	95 ± 3	102 ± 2	95 ± 3	95 ± 4	98 ± 2	99 ±1	98 ± 2
2M HCl	99 ± 2	103 ± 3	96 ± 3	99 ± 1	98 ± 1	94 ± 4	102 ± 2

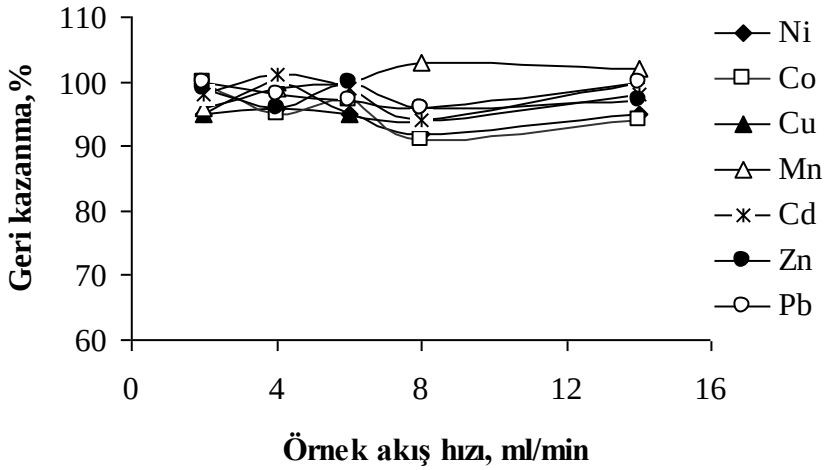
[a] R ± s (%), n=3.



Şekil 3.4. Eser metaliyonlarının geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisi

3.8. Örnek Akış Hızının Etkisi

Optimum şartlarda (pH 3, elüent: 10 ml 1M HCl) örnek çözeltinin akış hızının etkisi çalışıldı. Örnek çözeltinin akış hızı 2-14 ml/dk arasında tarandı. Sonuçlar Şekil 4.5.'de gösterildi. Tüm örnek akış hızlarında geri kazanım değerleri %91-103 arasında elde edildi. İleriki çalışmalarda optimum akış hızı 6 ml/dk olarak seçildi.



Şekil 3.5. Eser metal iyonlarının geri kazanma değerlerine örnek akış hızının etkisi

3.9. Girişim Yapan İyonların Etkisi

Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının tayininde gerçek örmeklerde bulunabilecek çeşitli bileşenlerin etkisi çalışıldı. 50 ml'lik model çözeltiye girişim yapıcı iyonlar ayrı ayrı eklendi ve önerilen metot uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.3.'de verilmiştir.

3.10. Yöntemin Kesinliği ve Gözlenebilme Sınırı

Yöntemin gözlenebilme sınırı değerini bulmak için 25 ml'lik kör çözeltiler (n=12) kolondan geçirildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesiyle (3s/b) hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Tablo 4.4.'de verilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı hesaplamasında Pb ve Cd için 100, Cu için 50, Ni, Co, Mn ve Zn için 40 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı. Yöntemin kesinliği için optimum şartlarda 10 çevrim yapıldı. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo.3.3. Matriks bileşenlerinin etkisi

İyon	Derişim ($\mu g\ mL^{-1}$)	Tuz	Geri Kazanım ± s (%)						
			Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Mn(II)	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)
Na^+	500	NaCl	89 ± 0	94 ± 2	98 ± 1	98 ± 1	90 ± 4	103 ± 1	93 ± 1
	1000		83 ± 1	103 ± 3	93 ± 2	89 ± 4	93 ± 1	106 ± 2	95 ± 2
K^+	400	KNO_3	96 ± 4	98 ± 0	95 ± 1	94 ± 4	98 ± 2	99 ± 4	94 ± 4
	1000		84 ± 0	92 ± 0	94 ± 5	93 ± 4	81 ± 4	94 ± 4	88 ± 2
Mg^{2+}	25	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	100 ± 1	99 ± 3	95 ± 2	93 ± 1	91 ± 2	95 ± 1	93 ± 1
	50		102 ± 4	106 ± 5	90 ± 2	103 ± 4	100 ± 5	91 ± 5	100 ± 4
Ca^{2+}	25	$Ca_3(PO_4)_2$	100 ± 5	100 ± 3	97 ± 3	90 ± 4	97 ± 4	96 ± 5	93 ± 4
	50		99 ± 5	99 ± 4	89 ± 1	89 ± 2	104 ± 3	89 ± 2	94 ± 3
Fe^{3+}	5	$Fe(NO_3)_3.\ 9H_2O$	105 ± 2	100 ± 3	100 ± 3	103 ± 3	95 ± 1	92 ± 4	103 ± 4
Zn^{2+}	5	$Zn(NO_3)_2.\ 6H_2O$	106 ± 3	90 ± 4	92 ± 2	91 ± 4	99 ± 3	-	103 ± 1
Cu^{2+}	5	$Cu(NO_3)_2.\ 3H_2O$	95 ± 1	94 ± 4	-	95 ± 1	104 ± 2	97 ± 1	100 ± 4
Al^{3+}	5	$Al(NO_3)_3.\ 9H_2O$	102 ± 3	95 ± 1	101 ± 3	96 ± 2	106 ± 2	97 ± 3	97 ± 4
Ni^{2+}	5	$Ni\ (NO_3)_2.\ 6H_2O$	-	95 ± 5	96 ± 3	96 ± 2	102 ± 2	96 ± 2	103 ± 4
Cd^{2+}	5	$Cd(NO_3)_2.\ 4H_2O$	102 ± 3	97 ± 3	95 ± 3	93 ± 2	-	98 ± 3	95 ± 3
NO_3^-	100	KNO_3	97 ± 5	93 ± 3	96 ± 2	94 ± 3	100 ± 3	93 ± 1	90 ± 1
SO_4^{2-}	100	Na_2SO_4	92 ± 6	94 ± 4	95 ± 2	100± 4	96 ± 2	102 ± 2	92 ± 5
Cl^-	1000	NaCl	96 ± 6	93 ± 4	95 ± 4	106 ± 1	93 ± 3	103 ± 4	95 ± 2
PO_4^{3-}	100	$Na_3PO_4.\ 12\ H_2O$	97 ± 5	91 ± 0	88 ± 5	102 ± 2	105 ± 1	90 ± 3	102 ± 3

Tablo 3.4. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı

Element	3s/b (µg/l)	% BSS
Ni	1,74	2,4
Co	1,61	2,6
Cu	1.32	1,3
Mn	0,89	1,6
Cd	0,62	1,3
Zn	1,02	2,8
Pb	0,73	1,7

3.11. Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 0,3 g reçine tartılıp tüplere konuldu. 25 ml'lik model çözeltiye derişim 200 mg/l olacak şekilde Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonları eklendi. 1 saat çalkalama yapıldı. Karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü 10-100 kat seyreltildi. Süzüntüdeki metal iyon derişimleri AAS ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.5.'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Element	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**
Ni	7,90
Co	11,4
Cu	6,80
Cd	9,04
Zn	8,51
Pb	12,4

3.12.Çeşme Suyu, Baraj Suyu, Göl Suyu Örneklerinde Eser Element Tayini

Çeşme suyu örnekleri Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndan alındı. Ön işlem yapılmaksızın analiz edildi. Göl ve baraj suyu Sivas'dan getirildi. Bu su örnekleri poli etilen kaplara alındı ve 0,45 μm'lik membran filtreden süzüldü. Asitlendirilip analiz edildi.

Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının tayini için geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşme suyu, baraj suyu ve göl suyuna uygulandı. Bu amaçla değişen miktarlarda Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} su örneklerine ilave edildi (çeşme suyu 100 ml, baraj suyu 100 ml, göl suyu 50 ml). Bu işlem sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.6.'da verilmiştir. Önerilen metodun doğruluğu sertifikalı referans madde analizi yapılarak doğrulandı. Sonuçlar Tablo 3.7.'de verilmiştir. Bulunan değerler sertifikalı değerlerle uyum içindedir.

Tablo 3.6. Su örneklerinde Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} tayini (100 ml çeşme ve baraj suyu, 50 ml göl suyu)

Element	**Musluk Suyu**		**GK,%**	**Göl Suyu**		**Baraj Suyu**	
	Eklenen, µg	**Bulunan[a], µg**		**Bulunan[a], µg**	**GK,%**	**Bulunan[a], µg**	**GK, %**
Ni	-	<GS		< GS		< GS	
	10	10.0 ± 0.3	100	10.0 ± 0.1	100	10.6 ± 0.8	106
	20	19 ± 1	95	21.1 ± 0.7	106	20.8 ± 1.4	104
Co	-	< GS		< GS		< GS	
	10	9.7 ± 0.1	97	10.0 ± 0.7	100	10.9 ± 0.1	109
	20	19.5 ± 0.6	98	21.2 ± 0.1	106	21.1 ± 1.4	106
Cu	-	< GS		< GS		0.66 ± 0.05	
	10	9.9 ± 0.1	99	9.7 ± 0.3	97	11.2 ± 0.1	105
	20	19.6 ± 0.3	98	18.9 ± 0.1	95	20.4 ± 0.4	99
Mn	-	< GS		< GS		< GS	
	5	4.7 ± 0.4	94	4.6 ± 0.2	92	4.4 ± 0.1	88
	10	10.2 ± 0.1	102	10.8 ± 0.1	108	8.4 ± 0.2	84
Cd	-	< GS		< GS		< GS	
	2	1.8 ± 0.1	90	2.1 ± 0.1	105	1.9 ± 0.1	95
	4	4.0 ± 0.2	100	3.6 ± 0.1	90	4.0 ± 0	100
Zn	-	< GS		< GS		< GS	
	2	2.0 ± 0.1	100	1.8 ± 0.1	90	2.0 ± 0.2	100
	4	4.1 ± 0.1	103	3.8 ± 0.3	95	3.9 ± 0.2	98
Pb	-	< GS		< GS		< GS	
	40	39.4 ± 2.6	98	39.6 ± 0.4	99	40.9 ± 2.9	102
	60	59 ± 2	98	58.0 ± 1.9	97	60 ± 2	100

[a] $\bar{x} \pm s$, n=3.

Tablo 3.7. Sertifikalı referans madde analizi sonuçları

Element	TMDA-70 fortified göl suyu			SPS-WW1 Batch 111-Atık su		
	Sertifikalı[a] (µg L^{-1})	Bulunan[b] (µg L^{-1})	GK,%	Sertifikalı[a] (µg L^{-1})	Bulunan[b] (µg L^{-1})	GK,%
Ni	327 ± 2	311 ± 2	95	1000 ± 5	987 ± 2	99
Co	285 ± 1.7	277 ± 0	97	60.0 ± 0.3	62.0 ± 0.1	103
Cu	398 ± 2.3	407 ± 2.1	102	400 ± 2	410 ± 1	103
Mn	302 ± 1.6	292 ± 0	97	400 ± 2	392 ± 0	98
Cd	145 ± 0.84	150 ± 0	103	20.0 ± 0.1	19.0 ± 0.2	95
Zn	477 ± 3.1	487 ± 2.0	102	600 ± 6	582 ± 2	97
Pb	444 ± 2.7	434 ± 0	98	100 ± 0.5	100 ± 0.1	100

[a]At 95 % güven düzeyi.

[b] $\bar{x} \pm s$, n=3.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Eser elementlerin analizi öncesinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin amacı, daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenleriden etkin biçimde ayrılmasıdır. Ayırma ve zenginleştirme için bu çalışmada kullanılan teknik katı faz ekstraksiyonudur.

Bu çalışmada eser düzeydeki Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonları N,N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit şelat yapıcı polimer ile dolgulu kolonda ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir.Yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Zenginleştirme yönteminin optimizasyonu için incelenen parametreler; ortamın pH'sı, elüent türü ve derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi, yabancı iyon (matriks) etkileridir. Bu incelemeler neticesinde optimum şartlar pH 3, elüent cinsi ve derişimi 1M HCI, örnek akış hızı 6 ml/dk olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} metal iyonlarının hepsi için zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Bu nedenle AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali metal katyonları ile bazı anyonların geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş pH 3'e ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Tablo 4.4.'de görüldüğü gibi eklenen katyon ve anyonların Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının

geri kazanımına etkisi çok düşük derişimlerde bile vardır. Daha yüksek derişimlerde kantitatif değerler elde edilemediği için sonuçlar verilmemiştir.

Yöntem doğal su örneklerine de uygulandı. Bu amaçla göl suyu, baraj suyu ve musluk suyu kullanıldı. Model çözelti ortamında geliştirilen ayırma zenginleştirme yönteminin doğruluğunu belirlemek amacıyla iki standart referans madde analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar sertifikalı değerlerle uyum içindedir.

KAYNAKLAR

1. Arsav S.,2009. Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi ve FAAS İle Tayini, Yüsek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 46s.

2. Ergün H.,2009. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Fe(III) Zenginleştirilmesi ve FAAS İle Tayini, Yüsek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 38s.

3. Livkebabcı A., 2007. N-benzoil-N-fenil hidroksilamin Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cu(II) ve Fe(III) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüsek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 45s.

4. Meesri S., Praphairaaksit M., Imyım A., 2007. Extraction preconcentration of toxic metal ions from aqueous solitionusin benzotiazole-based chelating resins, **Micrchemical Journal:87**, 47-55.

5. Madrakian T., Zolfigo M. A., Solgi M., 2008. Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts same metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, Journal of **Hazardous Materials:160,** 468-472

6. Li Z., Chang X., Hu Z., Huang X., Zau X., Wu Q., Nie R., 2009. Zincon-modified activated carbon for solid phase extraction and preconcentration trace lead and chromium from environmental samples, **Journal of Hazardous Materials:166,** 133-137.

7. Guo Y., Din B., Liu Y., Chang X., Meng S., Tian M., 2000. Preconcentration of trace metals with 2-(methyltiyo)aniline functionalized XAD-2 and their determination by FAAS, **Analytica Chimica Acta:504,** 319-324.

8. Lemos A. V., Santelli R. E., Carvalha S. M., Ferreira S. L. C., 1998. Aplication of polyrethane foam loaded with BTAC in on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS, **Spectrochimica Acta Part B:55,** 1497-1502.

9. Tokalıoğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., Delibaş, A., Soykan, C., 2009. Synthesis of a novel chelating resin and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples.**Journal of Hazardous Materials, 169:** 593–598.

10. Yılmaz, S., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, S., Ülgen, A., Şahan, A., Soykan C., 2013. On-line preconcentration/determination of zinc from water, biological and food samples using synthesized chelating resin and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology,.27**: 85-90.

11. Turan, Ş., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, A., Soykan, C., 2012. Synthesis, characterization and application of a chelating resin for solid phase extraction of some trace metal ions from water, sediment and tea samples. **Reactive & Functional Polymers, 72**: 722–728.

12. Atia, A. A., Donia, A. M., Elwakeel, K. Z., 2005. Selective separation of mercury (II) using a synthetic resin containing amine and mercaptan as chelating groups. **Reactive & Functional Polymers, 65**: 267–275.

13. Islam A., Mohammad A.L., Akil A., 2010. Characterization of a novel chelating resin of enhanced hydrophilicity and itsanalytical utility for preconcentration of trace metal ions. **Talanta, 81:** 1772-1780.

14. Fan J., Wu C., Wei Y., Peng C., Peng P.,2006. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application forpreconcentration—separation of mercury from waters**. Journal of Hazardous Materials,145**: 323–330.

15. Shah R., Devi S.,1997. Preconcentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) ona dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin. **Analytica Chimica Acta**, **341:** 217-224.

16. Gang B., Li X., Wang F., Chang X.,2000. Synthesis of spherical macroporous epoxy-dicyandiamide chelating resin and properties of concentration andseparation of trace metal ions from samples. **Talanta, 52:** 217–223.

17. Gündüz T., 1993. Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.

18. http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/AtomikAbsorpsiyon Spektroskopisi.

19. Skoog D.A., Holler F.J., 1996. Nieman T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çev :Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, Ankara.

20. Çetin V., 2006. Amberlite XAD –1180/Tiyosalisilik asit Selat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Seher ŞENER

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 7 Nisan 1987, Bursa

Medeni Durumu: Evli

Tel: 05073462613

e–mail: bkimyager@hotmail.com

Yazışma Adresi: Pulur Mah. Öğretmenler Cad. 6-3 SİVAS/Merkez

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Kimya	2009
Lise	Malcılar Lisesi,Bursa	2005

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2009- Halen	Fem Dersanesi	Öğretmen

YABANCI DİL

İngilizce