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

KARBON NANOTÜPLER KULLANILARAK BAZI METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Hazırlayan
İpek MURAT

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2011
KAYSERİ

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

KARBON NANOTÜPLER KULLANILARAK BAZI METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
İpek MURAT

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBY-10-3078 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Temmuz 2011
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.

İpek MURAT

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

''Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi'' adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
İpek MURAT

Danışman
Mustafa SOYLAK

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında **İpek MURAT** tarafından hazırlanan **"Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi"** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

28/07/2011

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK .....

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL .....

Üye : Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL .....

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 09/08/2011 tarih ve 2011/27-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09/08/2011

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen, Karadeniz Teknik Üniversitesi lisans mezunu olarak geldiğim Erciyes Üniversitesi'nde her şeyden önce Anabilim Dalı'na adaptasyonumda, çalışmalarımı yönlendirmesinde, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar insani ilişkilerde de sonsuz desteğiyle gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım güçlüklerin aşılmasında teknik ve teorik bilgisiyle ve tecrübesiyle yardımcı olan Arş. Gör. Erkan YILMAZ, Ali DURAN, Yunus Emre ÜNSAL, Nebiye KIZIL, Ayşe AYDIN, Duygu HASERCAN, Zeynep CİHAN ve Zeynep TOPALAK'a teşekkür ederim.

Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi (FBY-10-3078) başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince birçok fedakârlıklar gösterip beni destekleyerek her an yanımda olan ve yaşamımın her döneminde bana duyduğu güven için eşim Taha MURAT'a en derin duygularla teşekkür ederim.

İpek MURAT

Kayseri, Temmuz 2011

KARBON NANOTÜPLER KULLANILARAK BAZI METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ

İpek MURAT
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2011
Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Fe, Co, Cu ve Pb gibi bazı ağır metaller eser düzeyde dahi toksik özelliklere sahip olabilmektedirler. Bu nedenle bu metallerin çevre ve gıda örneklerindeki eser düzeydeki konsantrasyonlarının tayini büyük önem taşımaktadır. Alevli AAS gibi metodlarla ancak ppm düzeyindeki metaller tayin edilebildiğinden analiz şemasına bir önderiştirme basamağının eklenmesi genellikle tercih edilen bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bakır, kurşun, kobalt ve demirin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) adsorban olarak seçilmiş ve eser metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ile tayini öncesi önzenginleştirilmesi/ayrılması için kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde biriktirilen metal şelatlar, asetonda 1M HNO_3 ile elüe edildi. Sulu çözeltiden metallerin geri kazanımları üzerine pH, elüsyon çözeltisinin tipi, konsantrasyonu ve hacmi, örnek hacmi gibi bazı analitik parametrelerin etkisi incelendi.

Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda yöntemin kesinliği incelendi. Tüm elementler için geri kazanma değeri ≥ %95 bulundu. Gözlenebilme sınırları 0.8-2.3 µg/L arasındadır. Yöntemin doğruluğu için standart referans madde analizi yapıldı. Sertifikalı referans maddeler içindeki bakır, kurşun, kobalt ve demir %95 güven aralığı sınırlarında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geliştirilen yöntem bazı doğal örneklere uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu; çok duvarlı karbon nanotüp; atomik absorpsiyon spektroskopisi; violurik asit.

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS USING THE NANOTUBES

İpek MURAT
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, July 2011
Supervisor: Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

Some heavy metals such as Fe, Co, Cu and Pb are being able to have toxic properties even at the trace level. Therefore, determination of their trace concentrations of these metals in environmental and food samples. The addition of a preconcentration step to the analytical scheme is generally the chosen method due to the metals at the ppm level are being able to only determine by the methods like flame atomic adsorption spectrometry. The solid phase extraction approach has common usage in these studies.

In this study multiwalled carbon nanotube (MWNT) was chosen as an adsorbent for the removal of copper, lead, cobalt and iron from aqueous solutions and used for the preconcentration/separation of trace metal ions prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Metal-chelates collected on the multiwalled carbon nanotube were eluted by 1M nitric acid in acetone. The influences of some analytical parameters including pH of sample solution, sample volume, the type, concentration and volume of elution solution on the preconcentration efficiency have been investigated.

The precision of the method was investigated under the optimum conditions determined experimentally. The recovery values for all the elements were found as ≥ 95%. The detection limits were in the range of 0.8-2.3 μg/L. For accuracy the method, the analysis of a certified reference metarial was performed. The copper, lead, cobalt and iron in certified reference materials were quantitatively recovered in limits of 95% confidence level. The presented procedure was applied to some natural samples.

Keywords: Solid phase extraction; multiwalled carbon nanotube; atomic absorption spectrometry; violuric acid.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI iii
KABUL VE ONAY SAYFASI iv
TEŞEKKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
TABLOLAR LİSTESİ xi
ŞEKİLLER LİSTESİ xii
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizleri 4
1.2. Çeşitli İstatistik Terimler 5
1.2.1 Gözlenebilme Sınırı 5
1.2.2. Tayin Sınırı 6
1.2.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık 6
1.2.4. Duyarlık 6
1.2.5. Kesinlik 6
1.2.6. Doğruluk 7
1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması 7
1.4. Eser Elementler İçin Zenginleştirme Teknikleri 9
1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme 10
1.4.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme 10
1.4.3. Uçurma ile Zenginleştirme 11
1.4.4. Elektrolitik Zenginleştirme 11
1.4.5. İyon Değiştiriciler ile Zenginleştirme 12
1.5. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme 12
1.6. Eser Element Tayininde Karşılaşılan Problemler 14
1.7. Analit Elementler ve Önemleri 15

1.7.1. Kobalt **15**
1.7.2. Bakır **15**
1.7.3. Demir **16**
1.7.4. Kurşun **17**
1.8. Karbon Nanotüpler **17**
1.8.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri ve Uygulamaları **19**
1.8.2. Karbon Nanotüp İle Yapılan Metal Zenginleştirme Çalışmaları **20**
1.9. Sofra Tuzu **22**
1.9.1. Tanım **22**
1.9.2. Sofra Tuzu Çeşitleri **22**
1.9.3. Sağlık Açısından Önemi **23**

2. BÖLÜM
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Tarihçe **24**
2.2. Atomik Spektroskopi **25**
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi **25**
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi **27**
2.4.1. Işık Kaynakları **28**
2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları **29**
2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları **30**
2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar **31**
2.4.1.4. Sürekli Işın Kaynakları **31**
2.4.2. Atomlaştırıcılar **32**
2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar **32**
2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar **35**
2.4.3. Monokromatörler **37**
2.4.4. Dedektörler **37**

3. BÖLÜM
DENEYSEL BULGULAR

3.1. Gereç 39
3.1.1. Kullanılan Cihazlar 39
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler 40
3.2. Yöntem 44
3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi 44
3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu 45
3.2.3. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi 45
3.2.4. Ligand Miktarının Etkisi 47
3.2.5. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi 48
3.2.6. Örnek Akış Hızının Etkisi 49
3.2.7. Elüent Akış Hızının Etkisi 50
3.2.8. Örnek Hacminin Etkisi 50
3.2.9. Matriks İyonlarının Etkisi 52
3.2.10. Gözlenebilme Sınırı 53
3.2.11. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması 53
3.2.12. İyotlu ve İyotsuz Sofra Tuzu Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması 54
3.2.13. Standart Referans Madde Analizi 55
3.2.14. Yöntemin Çeşitli Sofra Tuzu Örneklerine Uygulanması 57

4. BÖLÜM
SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 69

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde kullanılan bazı alev türleri 34
Tablo 3. 1. Alevli AAS için aletsel değişkenler 40
Tablo 3. 2. Hazırlanan standartların derişimleri 44
Tablo 3. 3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N=3) 46
Tablo 3. 4. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3). 48
Tablo 3. 5. Örnek akış hızının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (N=3) 49
Tablo 3. 6. Elüent akış hızının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi 50
Tablo 3. 7. Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanımına etkisi 51
Tablo 3. 8. Analit iyonlarının geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi (N=3) 52
Tablo 3. 9. Çeşme suyu ve maden suyunda analit iyonlarının geri kazanılması (N=5) .. 54
Tablo 3. 10. İyotlu ve iyotsuz sofra tuzunda analit iyonlarının geri kazanılması (N=5) 55
Tablo 3. 11. Standart referans madde analizi (TMDA 54.4, su örneği) sonuçları 56
Tablo 3. 12. Standart referans madde analizi (HR-1) sonuçları 57
Tablo 3. 13. Standart referans madde analizi (SRM 1515, elma yaprağı) sonuçları 57
Tablo 3. 14. Yöntemin tuz örneklerine uygulanması (N=3) 58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması 18
Şekil 1. 2. a) SWNT karbon nanotüp b) MWNT karbon nanotüp 19
Şekil 2. 1. Tek ışın yollu ve çift ışın yollu alevli AAS cihazlarının şematik gösterimi .. 28
Şekil 2. 2. Oyuk katot lambası 30
Şekil 2. 3. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti. 31
Şekil 2. 4. Genel bir alev atomlaştırıcı 33
Şekil 2. 5. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler 34
Şekil 2. 6. Grafit tüplü bir fırının basit şeması 36
Şekil 3. 1. Violurik asit denge yapıları 41
Şekil 3. 2. Violurik asit bakır kompleksi 41
Şekil 3. 3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N=3) 46
Şekil 3. 4. Analit iyonlarının geri kazanılmasına ligand miktarının etkisi (N=3) 47
Şekil 3. 5. Analit iyonlarının geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi (N=3) 51

GİRİŞ

Yaşamımızda endüstriyel gelişmenin getirdiği rahatlık yanında, bu gelişim sonucu, yaşanılan tabiatın ve çevrenin kirletildiği ve bu kirliliğin günbegün arttığı bir gerçektir. Yaşamı daha mükemmel hale getirmek, daha sağlıklı ve uzun bir ömür sağlayabilmek amacına dönük bu gelişmelerin, gerek kırsal, gerek kentsel alanlarda olsun, doğal kaynakları bozduğu su, hava, toprak kirlenmesine yol açtığı, bitki ve hayvan varlığını dejenere ettiği herkes tarafından kabul edilmektedir.

Gerek kişisel, gerek kurumsal eylem ve faaliyetlerin, suyun, toprağın, havanın, doğal kaynakların bozulmasına yol açması ve bu kaynaklardan yararlanılmasının olumsuz etkilenmesi halinde çevre kirliliği oluşmaktadır [1]. Bütün ülkelerin ortak sorunu haline gelen çevre kirlenmesi, günümüzde insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır.

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hız kazanmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Eser miktarı bile canlıların yaşamsal aktiviteleri üzerine toksik etki gösterebilen ağır metallerin, doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir [2]. Bu nedenle, çeşitli ülkelerde havadaki, sudaki ve topraktaki ağır metal kirlilik boyutlarının saptanması yolunda çalışmalar yapılmaktadır. Buna paralel olarak çok küçük miktarlardaki eser elementlerin nicel ve nitel tayinlerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır.

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Eser element analizi ise, genel olarak organik ve inorganik örneklerde mg/L ve µg/mL derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini 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 [3,4]. Analizi yapılacak eser element çok düşük miktarlarda numunude bulunduğu için buna uygun olarak hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan metot Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisidir (FAAS).

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 sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente değişen birçok problemle karşılaşmak mümkündür. 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 benzer hazırlanmalıdır. Eser metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir [5].

Düşük derişimlerinden ve matriks etkisi gösteren iyonlardan dolayı, örnekler içindeki eser metallerin doğrudan tayini zordur. Bu nedenle örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksten ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir. Metallerin önderiştirilmesi, sulu örnekteki şelat yapıcının katılımıyla ve organik faz içerisindeki oluşmuş metal komplekslerin ekstrakte edilmesiyle gerçekleştirilir. Önderiştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hemde daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir. Eser madde analizi için katı faz ekstraksiyonu işlemi hem madde tayinini gerçekleştirmekte hemde zenginleştirme işlemlerini sağlamaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu, kolaylık, yüksek derişim faktörü, daha az örnek hacmi, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi ve daha az organik çözücü kullanımı nedeniyle çevreye dost oluşu ile kabul görmüş bir yöntemdir. Bu metotta örnek, katı adsorban içeren kolon içerisinden geçirilir ve uygun çözücüyle katı fazda tutunmuş metaller elüe edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hemde çok büyük oranda zenginleştirilmesi sağlanmış olur. Eser metaller katı faz içerisinde van der Waals kuvvetleri ya da hidrofobik etkileşimlerle bağlanırlar ve çok güçlü değildirler. Ekstraksiyon öncesi örneklere şelat yapıcı ajanların katılması istenir. Kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, Ambersorb 563 ve 572 reçineleri, Silikajel, C-18, C-60, C-70 gibi bir çok adsorban kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanımına sıklıkla rastlanmaktadır. Karbon nanotüplerin yüzeyalanı-hacim oranı yüksektir. Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur.

Bu tez çalışması ile eser düzeydeki kobalt, bakır, demir ve kurşunun zenginleştirilmesi için adsorbant olarak çokduvarlı karbon nanotüp kullanılan ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, çeşitli analitik değişkenler açısından optimize edildikten sonra farklı gerçek örneklerin eser metal içeriklerinin tayin edilmesinde uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek için standart referans materyaller kullanılmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizleri

Eser analiz çok disiplinli araştırmaların başında gelir. İnorganik ve organik eser analiz metodları, kimya ve kimya dışındaki alanlarda da kullanılmaktadır. Çevre, biyoloji, gıda, tıp, ziraat, farmakoloji ve arkeoloji gibi alanlarda ve özellikle jeokimyasal aramalarda (prospeksiyonlarda) çalışan araştırmacılar farklı amaçlarla, eser analiz yöntemlerine ihtiyaç duyarlar. Bu ihtiyaç analitik kimyacıları hızla, çok disiplinli araştırmalara yöneltmiştir. Ülkemizde ise eser analiz ve eser analizle ilgili terimler 1975 sonrası analitik kimya literatürüne girmeye başlamıştır.

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini anlamına gelmektedir. Eser konsantrasyon olarak kabul edilen aralık, atomik absorpsiyon spektrometrisi, gaz kromotografisi, kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, $\%10^{-1}$-10^{-2}, çok seyrek olarak da $\%10^{-3}$ eser olarak kabul edilirken 1950'de $\%10^{-3}$-10^{-5}, 1965'de ise $\%10^{-6}$-10^{-8} eser olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise $\%10^{-2}$-10^{-6} konsantrasyon aralığı eser, $\%10^{-6}$'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra-eser olarak bilinmektedir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm ($\%10^{-4}$) ve milyarda ppb ($\%10^{-7}$) tanımları verilmiştir [6]. Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik metodlarla yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir.

Bütün eser elementlerin hem gerekli hem de organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde toksik olduğu belirtilmiştir [7]. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko, kobalt) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar. Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişine olumsuz etki yapar.

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bioakümülatiftir ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp fazlasıyla toksik etkiye sahiptirler. Solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılamaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

1.2. Çeşitli İstatistik Terimler

1.2.1. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı %95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır ve bir seri kör çözelti hazırlanarak bulunur. Kör örnekten istatistiksel olarak farklı olan ve tayin edilebilen en düşük derişim gözlenebilme sınırıdır. Tanık için yapılan en az 10 ölçüm ortalaması ile bu ölçümlerin standart sapmasının 3 katının toplamına eşittir.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.002-0.020 ppm) aralığında bulunur; elektrotermal atomlaşmada, ilgili rakamlar 0.002-0.010 ng/ml ($2x10^{6}$–$1x10^{-5}$ ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır [8].

1.2.2. Tayin Sınırı [9,10]

Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde, ilgili yöntemle tayin edilebildiği en düşük konsantrasyonuna veya miktarına o maddenin tayin sınırı denir. Tayin sınırı metoda göre değişir. Tayin sınırlarının büyük çoğunluğu, maddenin verdiği analitik sinyale dayanır. Ancak, analitik sinyal çoğu zaman zemin sinyalleri arasında kaybolduğu için tayin sınırını tespit etmek imkansız hale gelir. Bu nedenle tayin sınırı sinyali, istatistik olarak hesaplanır. Standart sapmaya eşdeğer derişimin 5 veya 10 katı alınır ve bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır [9,10].

1.2.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık [11]

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile derişim ve sinyal arasında doğrusallığın bozulduğu aralık olarak kabul edilir. %5'den daha düşük bağıl hatanın yapıldığı çalışma bölgesidir. Dinamik aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözeltide tayin edilmelerini sağlar. Dinamik aralığın dar olması türlü element derişimlerinin farklı oranlarda seyreltilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir. Elementten elemente dinamik aralık değişir [11].

1.2.4. Duyarlık [12]

Bir cihazın veya metodun duyarlığı, tayini yapılan madde konsantrasyonunda meydana gelecek en küçük değişiklikleri bile farkedebilme özelliğidir. Kalibrasyon eğrisinin eğimi ($\Delta I/\Delta C$) olarak tanımlanır. %1 absorpsiyon veya 0.0044 absorbansa karşılık gelen derişim olarak ifade edilir [12].

1.2.5. Kesinlik [10]

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğine, yani bir analizde elde edilen sonuçların bir birine yakınlığına kesinlik denir. Kesinlik bir metoda, (bir cihaza) has özelliktir. Yapılan bir analizin kesinliğinin verilmesi gerekir. Aksi halde analiz, kantitatif bir anlam taşımaz. Kantitatif anlam taşımayan bir analizin de bilimsel bir değeri yoktur. Genellikle standart sapma ile verilir [10].

1.2.6. Doğruluk

Alınan sonuçların gerçek değere veya gerçek kabul edilen değere yakınlığının bir ifadesidir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak doğru değer bilinmediği için analiz sonuçlarının doğruluğu, birçok laboratuarda değişik yöntemlerle analizi yapılmış uluslararası sertifikalı standartlarla veya tekrarlanabilirliği yüksek, bilinen bir yöntemle karşılaştırılır. Birçok yöntem arasındaki uyumun veya tekrarlanabilirliğin yüksek olması güveni arttırsa da sonuçların doğruluğunu ispatlamaz [13].

1.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Çevresel kirlilikle bağlantılı olarak artan ekolojik ve sağlık problemleri nedeniyle, çevresel örneklerde eser düzeydeki metal iyonlarının tayini oldukça önemli hale gelmiştir. Canlı organizmalar üzerinde toksik, mutajenik ve kanserojenik etkilere sahip olan eser düzeydeki bu elementlerin doğru, duyarlı ve ucuz bir şekilde tayini analitik kimyada büyük önem taşımaktadır. Elementlerin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ve indüktif bağlantılı plazma emisyon spektrometresi (ICP-AES) ile doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük oluşu ve aynı zamanda bulundukları matriksin bozucu etkileri, ağır ve/veya toksik metallerin tayinini engellemektedir. Bu nedenle analiti hem ölçülebilir derişim seviyesine ulaştırmak hem de karmaşık matriksten kurtarmak için pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu, spektrometrik tayin öncesi kullanılan çok etkili bir önzenginleştirme yöntemidir.

Analizi yapılacak eser element çok düşük miktarlarda numunede bulunduğu için buna uygun hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Tekniğin hassasiyeti, doğruluğu ve kesinliği analiz edilecek eser elemente, matrikse, analiz cihazına, reaktiflere ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağlıdır. Ayrıca analizde, analitik doğruluk ve kesinlik için tayin edilecek elementin ölçüm basamağına kadar ortamdan uzaklaşmaması ve dışarıdan gelebilecek olan kontaminasyonlar önemli rol oynar.

Deneysel çalışmalar sonucu bulunan sayısal değerler, deneyin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirleyecek şekilde verilmelidir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde sıvı-sıvı, katı-sıvı, gaz-sıvı ve gaz-katı şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

1- Ana bileşen numuneden uzaklaşırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma)

2- Eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma)

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

Eser element analizinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser element analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Zenginleştirme ise, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacime alınması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler ayrıldığından, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür. Ön deriştirme veya zenginleştirme olarak tanımlanan bu işlemle, analit hem küçük hacime alınarak deriştirilmiş, hem de sade bir ortama alınması nedeniyle analizi engelleyen birçok sebep ortadan kaldırılmış olur [14].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi pratik olarak şu faydaları sağlar [15];

1- Derişim arttırılarak duyarlık ve tayin kapasitesi artar.

2- Standartlar ile örnek ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır ve doğruluk artar.

3- Matriks girişimi en aza indirilmiş olur.

4- Orijinal örnekte homojen dağılmış olabilecek eser elementler bu riskten kurtarılır.

5- Seçimlilik artar, zemin girişimi azalır.

Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayin edildiğini daha önce söylemiştik. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementlerin tayinine olumsuz etki yapar ki bu da aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması sonucu girişim etkisi olarak tanımlanır. Eser analizde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli parametre geri kazanma verimidir. İstenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$\%R = \frac{Q}{Q0} \times 100$$

Qo, 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 [16].

1.4. Eser Elementler İçin Zenginleştirme Teknikleri

Çeşitli ortamlarda bulunan eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyalin alınabilmesi ve eser elementlerin derişimlerinin belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Aşağıda eser element zenginleştirmede yaygın olarak kullanılan yöntemlere dair bilgiler sunulmaktadır.

1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılması esasına dayanır. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır.

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şeklinden birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaşırken, eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En çok ikinci uygulama şekli tercih edilir.

Eser elementler ekstrakte edildiğinde eser elementin daha büyük dağılma oranı matriksin daha küçük dağılma oranı istenir. Böylece eser verimi daha büyük olan zenginleştirme faktörü gözlenir. Matriks ekstraksiyon ile uzaklaştırıldığında, yararlı bir zenginleştirme için bunun tersi gereklidir. Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand tipi, çözücü türü ve sıcaklık etkiler.

1.4.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Birlikte çöktürme, kendisi mevcut şartlarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşiğin çökeleği içine transferidir. Eser bileşenlerin toplayıcı yüzeyde birikmesi, adsorpsiyon, hapsolma, karışık kristalizasyon ve kimyasal bileşik oluşturma şeklinde gerçekleşir ve çoğunlukla bunların birkaçı bir arada olur. Ayrıca bileşenlerin fiziksel, kimyasal, kristalokimyasal özellikleri, birlikte çöken elementin formu, ilave edilen çöktürücü reaktifin hızı ve sırası, çökeleği olgunlaştırma işlemi, asidite, zaman ve sıcaklık gibi özellikler birlikte çöktürme işleminde önemlidir.

Çökeleğin çözeltiden kolay ayrılması, toplayıcının saf olması, kolay bulunması, çözünürlük çarpımının küçük olması, yüzey alanının büyük olması, eser elementlerin kolay ayrılabilmesi ve tutunmanın seçimli olması çökelekte aranan özelliklerdir.

1.4.3. Uçurma ile Zenginleştirme

Metallerin uçurma yani buharlaştırma ile zenginleştirmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Bu yöntem matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkı büyük olduğu durumlarda uygulanır [17].

Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak gerçekleştirilebilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Ana bileşenin uçurularak uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfürik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerin kaybını azaltır. Buharlaşan bileşikler ya uygun bir çözeltide absorplanır veya soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılır.

1.4.4. Elektrolitik Zenginleştirme

Elektroanalitik kimyada temel olarak potansiyel kontrollü elektrolize dayanan birçok teknik kullanılmaktadır [18]. Bu tekniklerle çok düşük derişimlerde ki çözeltilerden iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Zenginleştirilmek istenen element çözeltisine bir elektrot daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element çeşitli yöntemlerle tayin edilir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Bunlardan başka, esası elektrik akımı ile element iyonlarının taşınımına dayanan sementasyon, civa kullanarak biriktirme, elektrolitik çözünme, elektrodiyaliz, elektroosmoz, elektroforez ve elektrodifüzyon yöntemleri ile eser elementler zenginleştirilmektedir [16,18].

1.4.5. İyon Değiştiriciler ile Zenginleştirme

Prensip olarak, iyon değiştirmeye uygun fonksiyonel grupları bulunan bir maddenin temasta bulunduğu ortam arasındaki iyon değişimi esasına dayanır. İstisnalar hariç iyon değişimi tersinir olarak gerçekleşir. Bu hal tersinir bir kimyasal reaksiyon gibi düşünülebilir. İyon değiştiricilerin tersinir olarak sürekli kullanılabilirlik özelliği zenginleştirme yöntemlerinde ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmasına sebep olmuştur. İyon değiştirme yönteminde en önemli ve belirgin özellik iyon değişimi esnasında iyon değiştiricinin yapısının değişmemesidir [19].

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak adsorplanmaları sağlanır. Adsorplanan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Bu yöntemde, eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması durumunda eser element iyon değiştirici kolonda tutulur.

İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek parametrelerdir.

1.5. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyonu metodu diğer yöntemlere alternatif olarak kullanılmaya başlandı. Yöntem temel olarak ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli adsorbanların doldurulması ve sıvı numunelerin, ayırma-zenginleştirme amaçlarıyla hazırlanmış olan bu kolon veya disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi ile gerçekleştirildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum yardımıyla da yapılabilir. Katı faz ekstraksiyonu metodunda kolondan geçirilme sırasında numune molekülleri ile adsorban arasında kimyasal ve fiziksel bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik adsorbana bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve

analiz edilecek bileşen adsorbandan uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin adsorban ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler adsorban tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise adsorban ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki adsorbanın oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir [20].

Adsorpsiyon gaz, buhar, sıvı veya bir çözeltide çözünmüş bulunan iyon ya da moleküllerin genelde bir katı yüzeyde tutunması olayıdır. Adsorpsiyon olayında hem adsorplayan hem de adsorplananın kimyasal ve fiziksel özellikleri oldukça önemli rol oynar. Adsorplayıcı maddeler polar ve apolar olabilir. Polar adsorplayıcılarda elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar olanlarda daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Polar adsorplayıcılara örnek olarak silikajel, cam, zeolitler verilirken, apolar adsorplayıcılara ise kömürler, plastikler, grafit ve parafin örnek olarak verilebilir. Adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayında etkilidir. Polar adsorbanlar doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkiler.

Adsorpsiyon, adsorbanın tanecik boyutu ve yüzey alanı ile ilgilidir. Artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini arttırır. Küçük taneciklerin yüzey alanı büyük ve yüksek adsorpsiyon yetenekleri vardır. Ayrıca adsorplayıcının yapısındaki kapiler gözeneklerin çapı ve hacmi de adsorpsiyonda önemlidir. Bunlardan başka adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polariteleri iyon veya molekül çapları içinde bulundukları çözücü de adsorpsiyonda önemlidir.

Adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler yüzeye van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi, π-bağları etkileşimi ve hidrojen bağı oluşumu mekanizmaları ile tutunur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşumu

gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun yavaş olmasından dolayı, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal adsorpsiyon çok uygun değildir.

1.6. Eser Element Tayininde Karşılaşılan Problemler

Eser elementlerin tayininde karşılaşılan problemler aşağıda verilmiştir [15,21,22].

1- Bağıl eser element derişiminin veya miktarının doğrudan tayini mümkün olamayacak derecede düşük olması,

2- Kütle ya da hacimce çok büyük olan örneklerden, analizi yapılacak olan elementin ayrılması,

3- Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğinden, ana, yan ve eser miktarların analizi,

4- Ortam girişimlerini önlemek veya tayin kapasitesini artırmak için analiti küçük hacimdeki başka bir ortama almak.

Eser elementlerin tayin edilebilmesi ölçüm cihazında gözlenebilir sinyallerin alınabilmesini gerektirir. Ayrıca atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları kesinlikle bilinmelidir. Yani kalibrasyon standartlarının primer standart kalitede olmaları gerekir. Bundan başka analizde yüksek duyarlık için örnek matriksi standart matriks elementleri yönünden numuneye çok yakın olmalıdır. Bunu sağlamak için standart matriksi analizlenecek örnek matriksinin içinde hazırlanmalıdır. Bu işlem zordur ve matriksin tam olarak bilinmesi gerekir. Analizlenecek örneğin matriksi inorganik, organik veya bunların bir karışımı şeklinde olabilir. Çoğu zaman matriksi analiz için büyük problem olsa da bazı durumlarda analizi etkilemeyip uygun bir ortam sağlayabilir.

Kalibrasyon yöntemi ile analizin gerçekleştirilemediği durumlarda standart ekleme yöntemine baş vurulsa da, derişimin düşük olması ve zemin girişiminin yüksek olduğu durumlarda yetersiz kalabilmektedir. Bu durumda analizde yeterli duyarlık ve doğruluk

sağlayabilmek için, tayin edilecek element bulunduğu matriksten kurtarılıp başka ve bilinen bir matrikse alınır. Böylece analizi engelleyen birçok sebep ortadan kaldırılmış olur.

1.7. Analit Elementler ve Önemleri

Bu kısımda, zenginleştirme çalışmaları yapılan eser elementler (Co, Cu, Fe ve Pb) hakkında; genel bilgi, tabiatta bulunuşu, kullanılma alanları, canlılardaki rolü, kimyası ve bazı örneklerdeki tayin edilmiş düzeyleri gibi bilgiler verilmiştir.

1.7.1. Kobalt

Yeryüzünde %0.002 oranında bulunur. Cevherleri genelde arsenik ve sülfür bileşikleri halindedir. Kobaltit (CoAsS), linnait (Co_3S_4) ve smaltit ($CoAs_2$) en önemli filizleridir. Sanayide cam, seramik, boya, kaplama, sert çelik, katalizör ve radyoaktivite kaynağı olarak kullanılır. Co^{+2} çözeltileri pembe renklidir [23,24].

İnsan ve geviş getiren hayvanların beslenmesinde kobaltın önemi onun doğal su, toprak, bitki ve gübre gibi çeşitli örneklerdeki tayinine olan ilgiyi arttırmaktadır. Kobalt yaşayan canlı türlerinde B_{12} vitamini için gerekli bir element olmakla birlikte büyük miktarları toksiktir [25].

Havadaki derişimi en fazla 0.5 $mg/m^{3'}$dür. Kobaltın deriye teması alerjik rahatsızlıklara, ağız yoluyla alınması sindirim ve hematolojik bozukluklara sebep olur [26].

1.7.2. Bakır

Yer kabuğundaki bolluğu %0.005'dir [27]. Bakır, filizlerinde sülfür, oksit veya karbonatları halinde bulunur. Başta iletken kablo ve alaşım olmak üzere sanayide çok yaygın kullanılır [25,26]. Bitkilerde mantar hastalıklarına karşı kullanılan fungusitlerde %1-3 oranında bakır bulunur. Ayrıca içme suyu depolarında alg ve diğer parazitlerden temizlenmesinde ve gıda teknolojisinde bakır bileşiklerinden faydalanılır. Havadaki en fazla derişimi 1 mg/m^3, kanda 120-145 μg/L'dir. Organizmada karaciğerde birikir.

Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmeye, yetersizliği ise hemoglobin sentezi bozukluğuna ve anemiye yol açar. Kandaki yükek bakır, kompleksleştirci olarak Na_2EDTA veya kuprimin kullanılarak giderilir [26].

Bakır insan için gerekli olan bir elementtir. İnsan ve hayvansal türlerin biyolojik sistemlerinde hem +1 hem de +2 değerlikte bulunur [28]. İnsan vücudu günlük bakır ihtiyacını et (özellikle karaciğer), balık, tahıllar, kabuklu yemişler ve baklagillerden karşılamaktadır. Bakır eser miktarlarda olsa bile besinlerde ve içeceklerde istenmeyen tat ve kokuya sebebiyet verebilmektedir. İçilebilir suda bakır derişiminin 0.05 mg/L'den küçük olması istenir. Suda 1 mg/L bakır olması durumunda ağızda acı bir tat hissedilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum bakır derişimi 0.1-5.0 mg/kg olarak verilmiştir. Günlük bakır ihtiyacı yetişkin insanlarda vücut ağırlığına göre 2-3 mg/kg'dır [28].

1.7.3. Demir

Tabiatta %4.7 oranında bulunur [27]. Cevherlerinde oksit, kükürt ve silisyum bileşikleri halindedir. En önemli filizleri hematit (Fe_2O_3), limonit ($Fe_2O_3.H_2O$), magnetit (Fe_3O_4), siderit ($FeCO_3$) ve pirit (FeS_2)'dir. Endüstriyel önemi büyüktür ve hemen hemen her alanda kullanılır [24,29].

Fe^{+2} sulu çözeltileri açık yeşil renkte, Fe^{+3} kahve renklidir. Bu renk suda oluşan $Fe(OH)^{+2}$ iyonundan kaynaklanır [23]. Birçok bitkinin yapısında Fe^{+3} bulunur [30]. Kandaki derişimi 0.9-1.4 mg/L'dir. Toplam demirin %60-70'i hemoglobinde geriye kalanı diğer bazı organlarda depolanmıştır. Anemi tedavisinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} kullanılmaktadır [26].

Yaklaşık olarak erkeklerde 3.45, kadınlarda ise 2.45 g demir, tüm vücuda dağılmış olarak bulunur. Bunun %60-70 kadarı kan hücrelerinde hemoglobin içinde, %10-12 kadarı kaslarda miyoglobin içinde ve enzimlerde, %15-30 kadarı da, karaciğer, dalak ve kemik iliğinde depolanmış olarak bulunur. Demirin vücut çalışmasındaki başlıca işlevi, oksijen taşınması ile ilgilidir. Demir, hemoglobinin bileşiminde bulunur ve akciğerden hücrelere oksijen, hücrelerden de akciğere karbondioksit taşır.

1.7.4. Kurşun

Tabiatta başlıca galen (PbS) filizi halinde bulunur [23]. Tuzları beyaz kristal haldedir. Boya, akü, elektronik, kauçuk, insektisit, su borusu, lehim ve çocuk oyuncakları yapımında kullanılır [24,29].

Organizmaya giren kurşun daha çok kemik dokusu olmak üzere karaciğer, dalak, böbrek gibi dokularda birikir. Kolayca kalsiyumun yerini alabilir. İnsan vücudu günde ortalama 300 µg Pb alır [31]. Kandaki seviyesi 0.1 mg/L'dir. Daha yüksek miktarlar zihinsel bozukluklara yol açar. Solunan havada en fazla 0.15 mg/m^3, besinlerde müsade edilen en yüksek seviye 7, meyvelerde 1 µg/g kurşun vardır. Biyolojik ömrü vücutta 2 yıldır [26].

Kurşundan kaynaklanan rahatsızlıklar meslek hastalıkları arasında ilk sırayı alır. Kurşun zehirlenmesi en çok görülen zehirlenmedir.

1.8. Karbon Nanotüpler

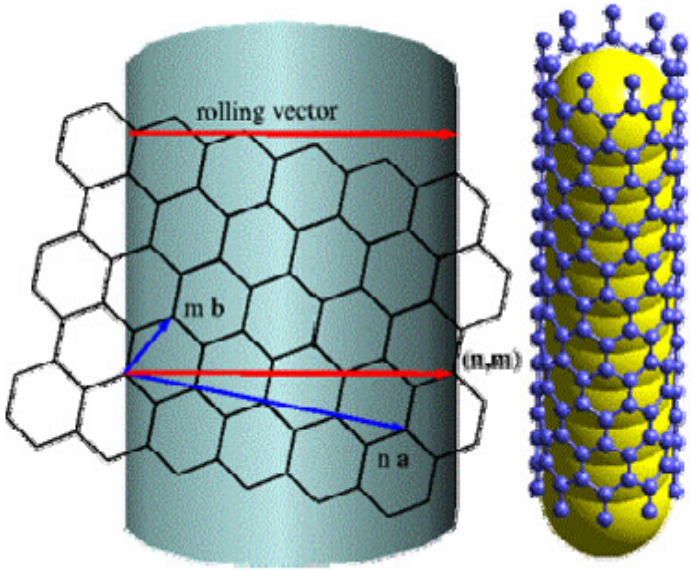
Karbon nanotüplerin keşfi, 1991 yılında Japonya'nın NEC Laboratuarlarında S. Iijima ve grubu tarafından fulleren (C_{60}) elde edilmeye çalışılırken iç içe çok duvarlı karbon nanotüplerin elektron mikroskobuyla gözlemlenmesiyle gerçekleşmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler ise S. Iijima ve T. Ichihashi tarafından ilk kez 1993 yılında sentezlenerek elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm'den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [32]. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların toplanmasıyla yani birleşmesiyle oluşan yapılardır [33].

Grafit, bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşur. Grafit, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında karbonun çok kararlı şeklidir. Çok güçlü ve esnek yapıdadır. Grafit karbon atomlarının *sp*2 hibriti ile karakterize edilir [34]. Ancak çok daha güçlü katmanlar oluşturmak da mümkün olabilmektedir. Petek şeklindeki örüntüyü kendi üzerinde döndürerek sardığınızı ve kenarlarını

birleştirdiğinizi düşünün. Böylece bir grafit tüpü, yani karbon nanotüp meydana getirmiş olursunuz. Bu nanotüpler, bilinen en güçlü fiberlerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabildiği yük göz önüne alındığında, çelikten çok daha güçlüdür [32].

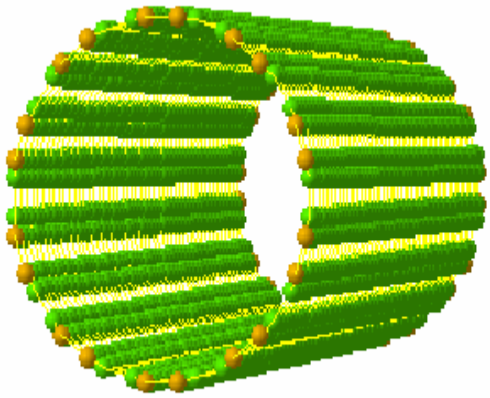
Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için altıgen biçimindeki benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlandığını hayal etmek yardımcı olur.



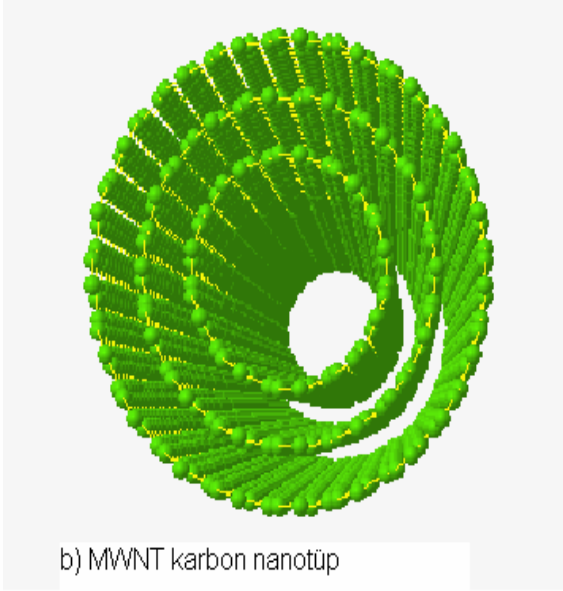
Şekil 1.1. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması [35].

Yaprağın boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin birkaç çeşidi oluşabilir. Ayrıca grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına benzer şekilde nanotüpler tek veya çok duvarlı (SWNT veya MWNT) olarak da sınıflandırılabilirler.

Yalın hali ile ideal tek duvarlı karbon nanotüpler, düz grafenden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla birlikte görece inerttir. Karbon nanotüplerin reaktifliği π-orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. Tek duvarlı karbon nanotüplerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π-orbitallerinde gözlenen bu olgu reaktifliği belirleyen ana etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır.



a) SWNT karbon nanotüp



b) MWNT karbon nanotüp

Şekil 1.2 a) SWNT karbon nanotüp b) MWNT karbon nanotüp [36]

Karbon nanotüpler genelde kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Nihai nanotüp yapısı, grafen borusu biçimli tek duvarlı karbon nanotüplerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, çapı yaklaşık 0.7-10.0 nm'ye sahip içi boş silindir yapılardır. Ancak gözlenebilen çoğunun çapı < 2 nm'dir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dışçapları ise 15 nm mertebesindedir.

1.8.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri ve Uygulamaları

Nanonesnelerde, boyut küçüldükçe kuantum etkiler daha baskın hale gelmektedir. Karbon nanotüpler ise, nanobilim dünyası için bile ince kabul edilebilecek kadar küçük çaplarına karşın inanılmaz derecede uzun olabilmeleri, kendilerine özgü kristal yapıları gibi özellikleri, onların "eşine çok nadir rastlanır" denebilecek sayısız davranış göstermelerini sağlamıştır. Bu kadar çok sayıda farklı ve ilginç özelliğin biraraya gelmesi karbon nanotüpleri bir çok uygulamada kullanılabilir kılmıştır.

Karbon atomları birbirine sımsıkı ve karmaşık uzun zincirli sabit altıgen moleküller oluşturacak biçimde bağlanabilmekte ve bunu yaparken her bir karbon atomunun kendisine başka atomlarında bağlanmasına izin verecek şekilde boş yeri kalmaktadır. Bu özellik, tüm elementler arasında karbona özgü karakteristik bir özelliktir. Bu noktada karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu ve bağlanma enerjisi değerleri önem kazanır. C – C bağ uzunluğu 1.42 A° bağlanma enerjisi 2.5 eV'dur [37]. Nanotüpler ayrılan atomun yerine başka bir atom kaydırarak kendilerini onarırlar.

Tek duvarlı karbon nanotüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir ya da başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilir. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerinin aksine, karbon nanotüpler etki uygulandığında elastikiyeti sağlayan tek benzersiz yapıyı oluşturmaktadırlar [38]. Tek duvarlı nanotüpler, fiziksel eğme ve bükmeye karşı inanılmaz derecede dayanıklıdır. 120 derecelik açıyla eğilmekte sonra hasarsız olarak eski durumuna gelmektedirler.

Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp adı verilen ürün endüstriyel bir devrim olarak görülüyor. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte kullanılmaya başlandı. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacak. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır [39].

Araştırmalarda karbon nanotüplerin geniş uygulama alanları olabilir. Bunlar, nanoelektronik sensörler, alan salınımı, ekranlar, hidrojen depolama, batarya, polimer matris kalıpları, gövde zırhı, kuvvetlendirici materyal, nanoölçekli reaktörler bazılarındandır [40].

1.8.2. Karbon Nanotüp ile Yapılan Metal Zenginleştirme Çalışmaları

Liang ve arkadaşları, su ve jeolojik örneklerdeki altını çok duvarlı karbon nanotüp doldurulmuş mikro kolonda zenginleştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Bu amaçla pH, 1-6 aralığına ayarlanmıştır [41].

Chen ve arkadaşları, biyolojik materyallerde Cu, Co ve Pb metallerini tek duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda zenginleştirdikten sonra indüktif eşleşmeli plazma - kütle spektrometresi ile belirlemişlerdir [42].

Xıao ve arkadaşları, eser düzeydeki kadmiyumun saptanması için çok duvarlı karbon nanotüp ve alevli AAS'i birlikte kullanmışlardır. Yöntemi çeşitli su örneklerine uygulamışlardır [43].

Soylak ve arkadaşları, bakır(II) iyonlarını katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirmiş ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirmiştir. Bakır(II) iyonları çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak bazı su örneklerinden ayrılmış ve zenginleştirilmiştir [44].

Zang ve arkadaşları, biyolojik ve doğal su örneklerinde eser düzeydeki Cr(III), Fe(III) ve Pb(II) metallerini çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda zenginleştirmiş ve İndüktif Eşleşmeli Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi ile tayin etmişlerdir [45].

Vellaichamy ve arkadaşları, çalışmalarında Cu(II), Ni(II), ve Zn(II) iyonlarını çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde zenginleştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir [46].

Soylak ve arkadaşları, gıda ve bitki örneklerinde demir ve krom tayini için pH 8.0 aralığında tek duvarlı karbon nanotüp kullanarak katı faz ekstraksiyonu yöntemini kullanmışlardır [47].

Shamspur ve arkadaşları, çeşitli su örneklerindeki Au(III) ve Mn(II) metallerini pH 5.0-7.5 aralığında çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde zenginleştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir [48].

Tuzen ve arkadaşları, Pseudomonas aeruginosa immobilize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri ağır metal iyonları için biyosorbent olarak kullanmışlar, bazik ortamda 50 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [49].

El-Sheikh ve arkadaşları, farklı boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüplerin doğal sularda bulunan farklı elementlerin zenginleştirme verimleri üzerine etkilerini incelemişler, bazik ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda 20 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [50].

1.9. Sofra Tuzu

1.9.1. Tanım

Tabiatta, denizlerde çözünmüş halde, kaya tuzu şeklinde ve kurumuş iç denizlerin yataklarında, üzerine bastığımız toprakta yüksek miktarlarda bulunan tuz, kimyada sodyum klorür (NaCl) ismiyle bilinen beyaz kristalize bir bileşiktir. Dünyanın her yerinde rastlanabilen sofra tuzu tarih boyunca önemli bir ihtiyaç ve ticaret maddesi olmuştur [51].

Beyaz renkli kristalin sodyum klorür katısının molekül kütlesi 58.442 g/mol, erime noktası 801 ºC, kaynama noktası 1413 ºC , yoğunlugu 2.17 g/cm^3'dür. 100 g suda 0 ºC'de 35.7 g ve 100 ºC'de ise 39.8 g tuz çözünür. Bu durum sofra tuzunun çözünürlüğünün sıcaklıkla pek değişmediğini gösterir. %23.31'lik sodyum klorür çözeltisi -21.11 ºC'de donar.

Tuzun, günümüzde ilaç üretiminden, buz tutan yolların trafiğe açılmasına, suyun yumuşatılmasından sabun üretimine kadar 14000 çesit kullanım alanı bulunmaktadır.

1.9.2. Sofra Tuzu Çeşitleri

Rafine edilmemiş tuz ve rafine tuz olmak üzere iki çeşittir. Deniz tuzu ve kaya tuzu rafine edilmemiş tuza örnektir. Günümüzde sıklıkla kullanılan bu tuz çeşitlerinin sakıncası yeterli miktarda iyot içermemesidir. İyot eksikliğinden doğan guatr gibi hastalıkları rafine edilmemiş tuz engellemeyebilir [52]. Rafine tuz ise günümüzde en çok kullanılan tuzdur. Rafine tuzun esası sodyum klorürdür.

Tuza insan vücudunun belirli fonksiyonları üzerinde olumlu etkileri olabilecek öğeler ile zenginleştirilmiş, veya bu fonksiyonlar üzerinde olumsuz etkileri olabilecek öğelerden arındırılmış, böylece daha sağlıklı bir yaşamı mümkün kılabilecek veya çeşitli hastalıklara karşı korunum sağlayabilecek nitelikler kazandırılabilir. Örneğin günümüzde sodyum miktarı azaltılmış tuzlar kullanılmaktadır [53].

Bir gıdanın üretiminde sofra tuzu yerine sodyum miktarı azaltılmış tuz kullanıldığı taktirde sodyum klorür miktarı azaltılan oran kadar azalırken aynı zamanda besinin

kalp-damar sağlığı üzerinde olumlu etkiler sağlayan mağnezyum ve potasyum mineralleri ile zenginleştirmesi mümkün olmaktadır [54].

Sodyumu azaltılmış tuz, sofra tuzu kullanılan her türlü besinde sofra tuzunun yerine rahatlıkla kullanılmaktadır. Besinin yapısında, görünümünde ve lezzetinde herhangi bir farklılık yaratmadan sodyum miktarının azaltılmasını sağlamaktadır. Gerçek tuz tadı sağlayan sodyumu azaltılmış tuzlar besin endüstrisine besinlerin sodyum klorür içeriğinin azaltılması alanında büyük kolaylık sağlamaktadır [54].

1.9.3. Sağlık Açısından Önemi

Tuz, tarih boyunca en önemli tatlandırıcı ve koruyucu madde olarak kullanılmıştır. Ama onun asıl önemi, insan bedeninin içerisindeki sıvıları dengeleyici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Gerekli miktarda su aldığımız durumlarda bile tuz eksikliğinden dolayı vücudumuzdaki su miktarı tehlikeli bir şekilde normalin altına inebilmektedir.

Erişkin bir insanın günlük tuz ihtiyacı 6-8 gram kadar, fakat sıcak havalarda ya da ağır fiziksel çalışma şartlarında bu miktar 10 grama kadar çıkabilmektedir. Aslında ihtiyacımız olan tuz, günlük besinlerimizde zaten mevcuttur. Fakat yapılan araştırmalar bir insanın günde 15 gramdan fazla tuz tükettiğini göstermektedir [55].

Tuz tüketiminin düzenli olarak artması şişmanlık, nefrit (böbrek iltihabı), yüksek tansiyon ve damar sertliği gibi hastalıkları da beraberinde getirmiştir. Aynı zamanda tuz mide kanserinin oluşumunda da rol oynamaktadır. Bu nedenle, günde ortalama 6 gramdan daha az bir tuz alımı önerilmektedir [56].

Sodyum miktarı azaltılarak hazırlanan tuzlar, eklendiği besinin sodyum miktarının azaltılmasını sağlar ve kan basıncının diyetle kontrol altında tutulmasına yardımcı olmaktadır [57].

Günümüzde tuz tüketimi kişi başına >15 gram/gün'dür. Bu miktar önerilen gereksinimden (6 gram/gün (1 tatlı kaşığı)) oldukça fazladır. Fazla miktarda tuz tüketimi sodyum alımını arttırarak hipertansiyona yol açmaktadır. Fakat besin endüstrisinde işleme amacıyla bir miktar tuzun kullanılması gerekmektedir [55].

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Tarihçe

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır [58]. Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [59, 60]. 1960 yılında ilk ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrometrenin kullanım alanı genişlemiştir [61].

19. yüzyılın başlarında Wollastone'un güneş spektrumundaki siyah bantları keşfetmesi ve daha sonraları Fraunhofer'ın güneş spektrumundaki kapsamlı araştırmaları ile absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Atomik absorpsiyonun ilk analitik uygulaması Müller tarafından yapılan civa tayinidir. Fakat asıl analitiksel atomik absorpsiyon spektroskopisinin başlangıcı 1955 yılında Walsh'ın elementel analizi keşfetmesidir [62].

Walsh ile birlikte aynı yıl Alkemade ve Milatz'da atomik absorpsiyon spektrometriyi genel analiz metodu olarak sunmuşlardır [63,64]. Bu çalışmaları izleyen yıllarda Walsh bu metodu ve cihazı geliştirmiş, çok kullanılan kantitatif bir teknik haline getirmiştir [65].

2.2. Atomik Spektroskopi

Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmış olan "spektrum" kelimesi, 1686 yılında, Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir. Önce 1802 yılında Wollaston'un, daha sonra da Fraunhofer'in güneş ışığı spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlemeleri spektroskopinin başlangıcı olarak alınabilirse de, bilimsel olarak bu çizgileri 1859–1860 yıllarında Kirschoff'un, alev çalışmalarını esas alarak açıklaması ile başlatmakta mümkündür [66].

Atomik spektroskopi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanmaktadır. Uyarılmış atom ve iyonlardan yayılan ışının dalga boyunun, elemente özgü olması ve yayılan ışın şiddetinin elementin derişimine bağlı olmasını esas alan atomik spektroskopik yönteme atomik emisyon spektroskopisi denir. Temel haldeki element atomlarının, kendilerine özgü dalga boylarında ışın absorplamalarına dayanan atomik spektroskopik yönteme de atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı nicel ve nitel analizler için oldukça yaygın kullanılan tekniklerden biridir.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Böylece absorplanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bir elementin analizini yapmak için önce o elementin nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin önüne dağılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içerisine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor hale getirilmesi ile yapılır.

Diğer bağıl yöntemlerde olduğu gibi, AAS'de de kantitatif analizler standart çözeltilerle örnek absorbansları karşılaştırılarak yapılır. Örnek çözeltisinin standart çözeltilere göre farklı bileşimleri girişimlere yol açar. Girişimler sebeplerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılabilir [67].

Kimyasal girişim, analit elementinin uçucu veya alevde zor atomlaşan, termal olarak kararlı oksit, fosfat ve sülfat gibi bileşikler oluşturmasıyla ortaya çıkar. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Bu tür girişimler alev sıcaklığının yükseltilmesi ile giderilebilir. Fakat yüksek sıcaklık aynı zamanda iyonlaşmanın artmasına ve dolayısıyla kazancın azalmasına sebep olur. Kimyasal girişimleri önlemenin en iyi yolu, girişime sebep olan element veya iyonla kararlı bileşik oluşturacak serbestleştirici veya koruyucu reaktif ilave edilmesidir. Ayrıca matriks benzetme ve standart ekleme yöntemleri de kullanılabilir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, uçuculuk, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur. Aleve ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Fiziksel girişimler numune absorbansının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. Bu tür girişim örneğin seyreltilmesi, standart ekleme veya matriks benzetme işlemleriyle önlenebilir.

Özellikle sıcak alevlerde bir çok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlık da azalır. İyonlaşma girişimi, uygun olmayan yüksek sıcaklıklı alevde ayrışan atomların büyük bir kısmının iyonlaşması sonucu oluşur. Bir elementin atomu ile iyonu farklı dalga boylarında absorpsiyon yapar. İyonlaşma girişimi, örnek ve kalibrasyon çözeltilerindeki iyonlaşmayı bastırmak için analite göre daha kolay iyonlaşan K, Cs ve Sr gibi elementler ilave edilerek giderilir.

Spektral girişim, analit elementi hattının başka bir element hattıyla çakışması, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya moleküler türlerin adsorpsiyonuyla ortaya çıkar. En çok gözlenen girişim türüdür. Spektral girişim, analitin

farklı bir dalga boylu absorpsiyon hattının kullanılması veya daha dar slit aralığının seçilmesi ile giderilebilir.

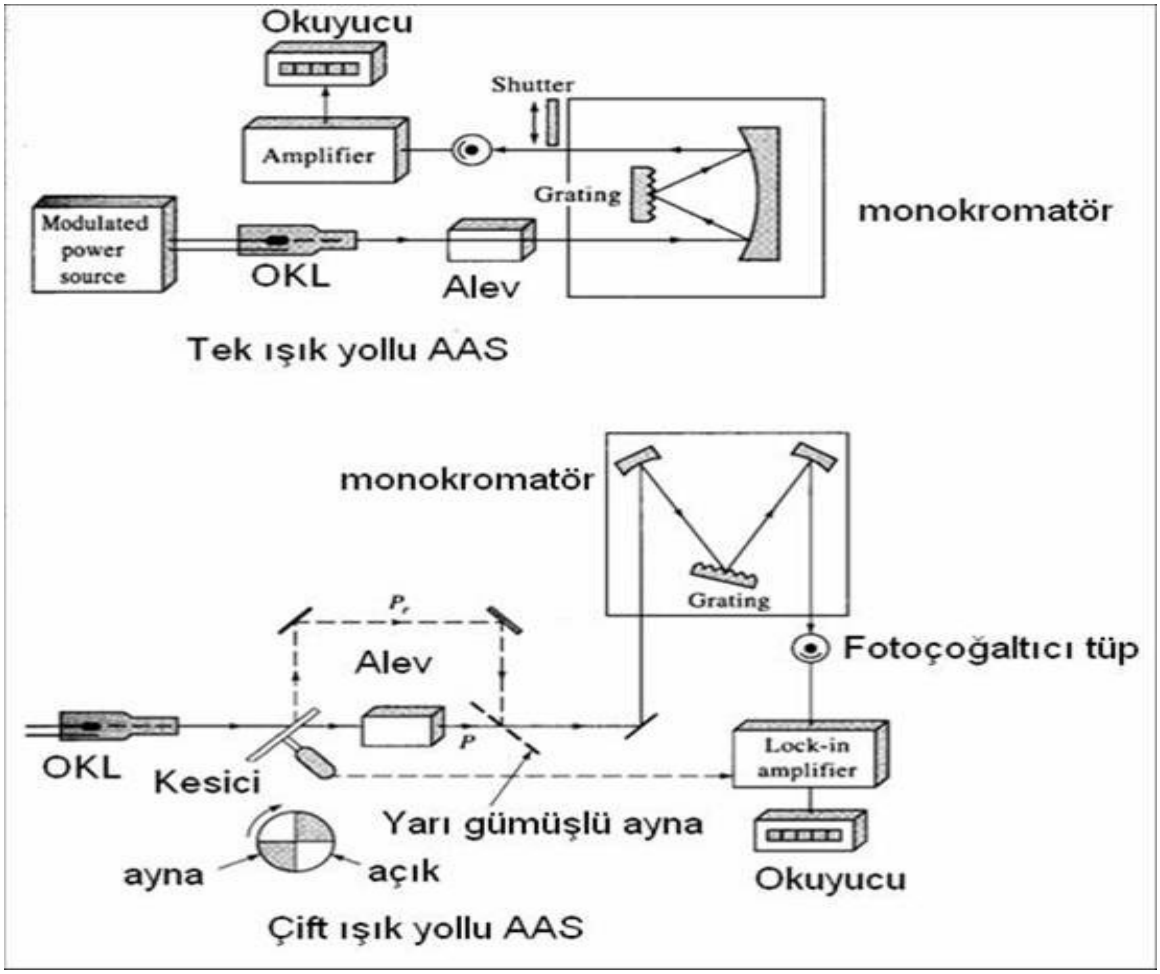
Zemin girişimlerinin iki önemli nedeni vardır. Birincisi katı yada sıvı parçacıkların neden olduğu ışık saçılması ve bundan doğan spesifik olmayan absorpsiyonlar, ikincisi ise ışığın moleküller veya radikaller tarafından absorplanmasıdır. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansda artışa neden olduğundan dolayı, tayinlerin doğruluğunu bozar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çift hat, sürekli ışık kaynağı, Zeeman ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılmaktadır [66]. Bu yöntemlerin tamamında toplam absorbans ve zemin absorbansı ayrı ayrı ölçülür, bunlar arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansını verir.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Bu şekilde 70 kadar element tayin edilebilir.

Atomik absorpsiyon spektrometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, numune çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir. Şekil 2.1'de tek ve çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometreleri gösterilmektedir [8].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. Kaynaktan çıkan ışığın mercekte toplanarak monokromatöre, oradan da örnekle etkileştikten sonra uygun bir dedektörle ölçülerek ve çoğaltılarak galvanometrede okunmasına tek ışın yollu spektrofotometre denir. Tek ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha basit ve anlaşılması daha kolay olan cihazlardır. Çift ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha güvenilir ve daha çok kullanılan cihazlardır. Çift ışın yollu spektrofotometrede iki dedektör kullanılacağı gibi tek dedektör de kullanılabilir.



Şekil 2.1. Tek ışın yollu ve çift ışın yollu alevli AAS cihazlarının şematik gösterimi [8]

2.4.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışık kaynaklarının kullanılması gerekmektedir, kullanılmadığı durumlarda hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir. AAS'de kullanılan ışık kaynaklarını şu şekilde sınıflandırabiliriz:

1) Oyuk katot lambaları

2) Elektrotsuz boşalım lambaları

3) Yüksek ışımalı lambalar

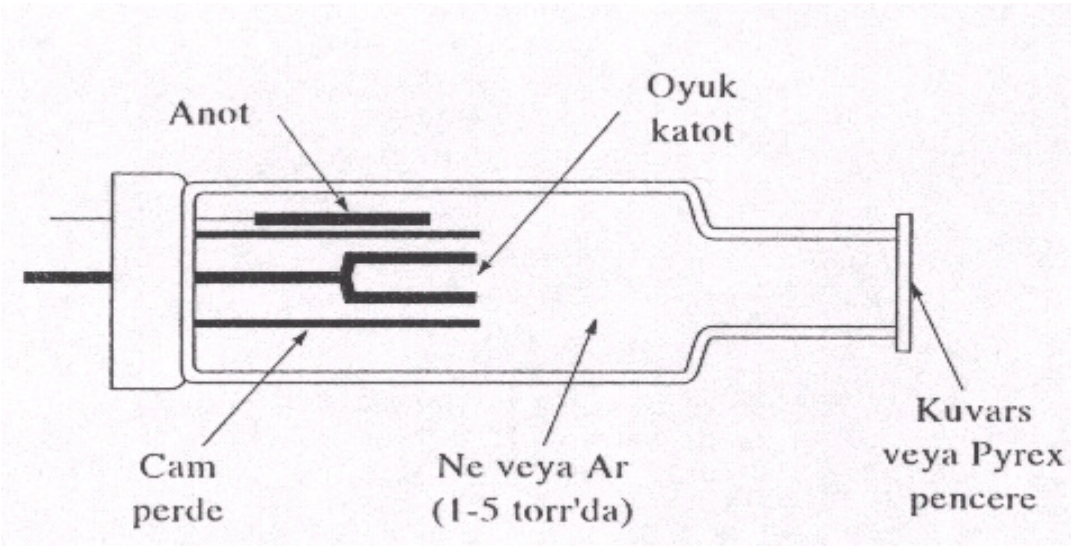
4) Sürekli ışın kaynakları

2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde en yaygın kaynak Şekil 2.2'de gösterilen oyuk katot lambalarıdır [8]. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edildikten sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [68]. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan oluşmaktadır. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilmektedir. Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşırlar. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli olursa, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirirler. Bu işlem, sıçratma olarak adlandırılmaktadır. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışık yaymaktadırlar. Sonuçta metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikirler. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme ihtimalini arttırır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlı olarak değişir. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşı, lambada oluşan çizgilerin Doppier genişlemesi problemi artar. Bunun yanı sıra, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışıkları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşmaktadır. Kendi ışınını absorplama tayini yapılan maddenin konsantrasyonu büyük olduğu zaman önemli bir sorun halini alır. Böyle durumlarda element rezonans ışınından değil, yaydığı bir başka ışından yararlanılarak tayin edilir.

Halen piyasada tek metal tayin etmeye yarayan çeşitli oyuk katot lambaları olduğu gibi, birden fazla metal analiz etmek için de çeşitli oyuk katot lambaları vardır. Birden fazla metali tayin etmek için kullanılan oyuk katot lambalarında katotun üzeri çeşitli metal karışımları ile kaplanır.



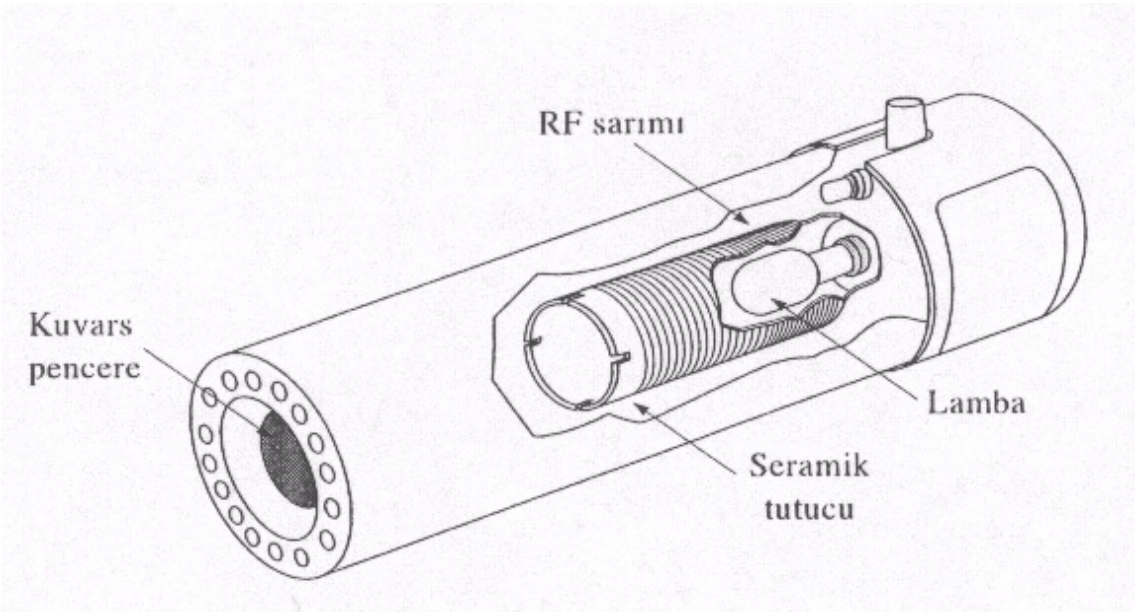
Şekil 2.2. Oyuk katot lambası [8].

2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının alınmasında çok kullanılan ışın kaynaklarıdır ve aynı amaç için kullanılan oyuk katot lambalarından onlarca hatla yüzlerce kat daha şiddetli ışın demetleri oluştururlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları, spektrumu istenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpden yapılır. Bu lambalar elektrot içermezler; 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 uyarır. Uyarılan atomlar metale has ışın yayarlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcutturlar. Ancak elektrotsuz boşalım lambalarının kesinlik ölçüleri, oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Bu lambaların en önemli üstünlüğü vakum UV bölgede kullanılabilmesidir. Şekil 2.3'de 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının kesiti gösterilmiştir [8].



Şekil 2.3. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti [8].

2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilmiş yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmazlar. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabildiklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre bir artış görülmektedir.

2.4.1.4. Sürekli Işın Kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak özel olarak üretilen yüksek

şiddetli sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [69-72].

2.4.2. Atomlaştırıcılar

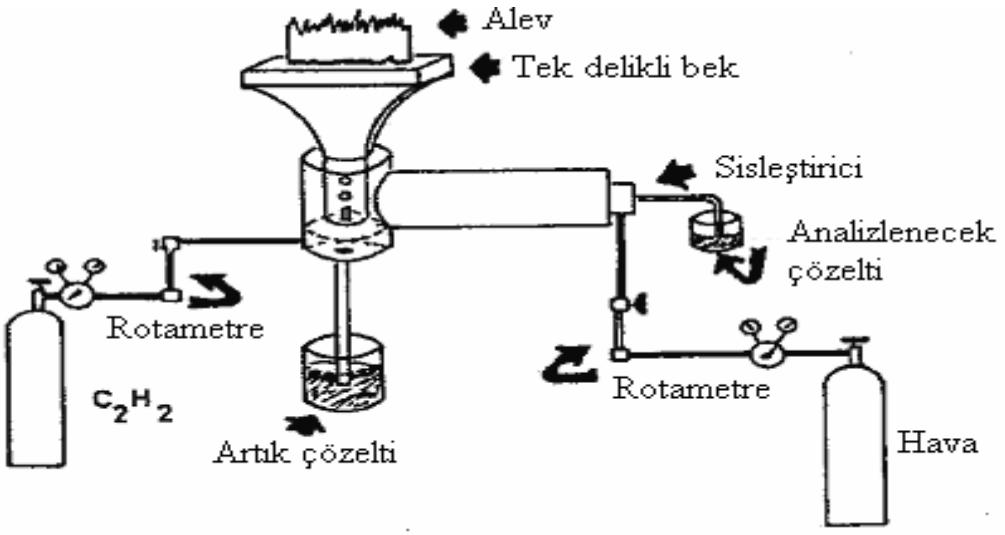
Bir metodun duyarlık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik spektrometride en önemli aşamadır [73].

Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir numunede termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmasıdır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanmaktadır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır:

2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

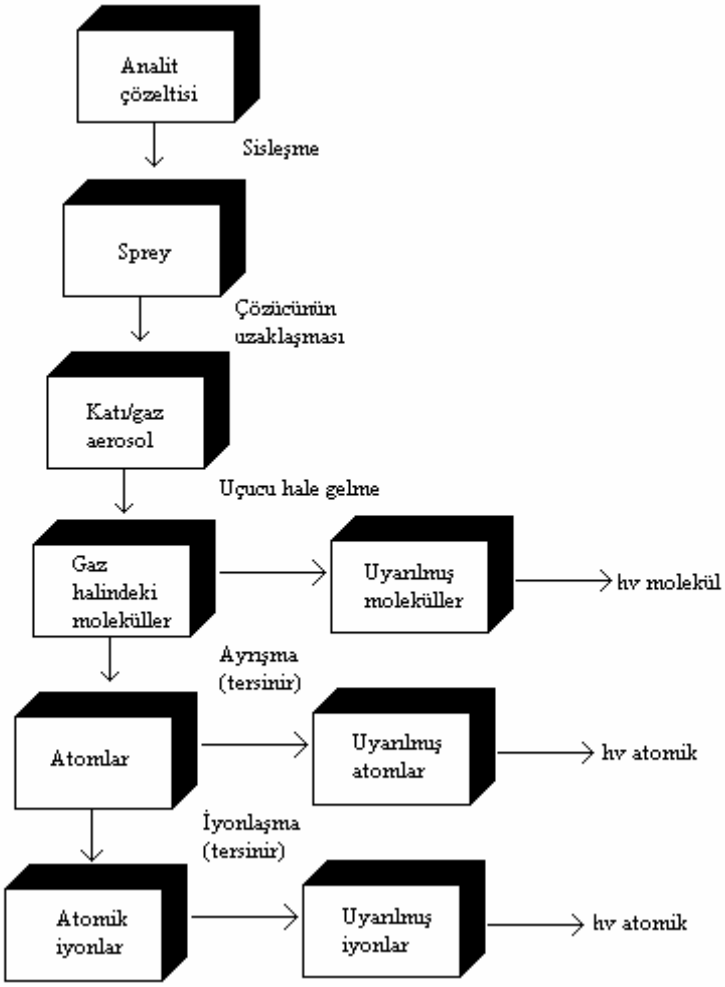
Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülmektedir (Şekil 2.4). Böylece zamanla değişmeyen bir sinyal elde edilebilir ve bu sinyalin yüksekliği çözeltinin derişimiyle orantılı olup çözelti emilip püskürtüldüğü sürece değişmez. Numune çözeltisi aleve püskürtüldüğünde meydana gelen ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşmanın hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılır. Bir alevde tayin edilen elementin ve numunedeki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO_2, C, H_2O, O_2, H_2, NO, NO_2 gibi çeşitli yanma ürünleri de vardır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler de oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşmaktaysa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini

etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenmektedir. Bu nedenle alevde meydana gelen olaylar son derece karmaşıktır. Çünkü alev ortamında numuneden başka, yanıcı ve yakıcı gaz karışımları bulunur. Şekil 2.5'de alevde atomlaştırma sırasında meydana gelen süreçler şematik olarak gösterilmiştir [74]. Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gerekmektedir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılı olarak değişmektedir. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanmaktadır. İyi bir absorbans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak meydana geldiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca AAS'de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma veriminin yüksek olması gerekmektedir.



Şekil 2.4. Genel bir alev atomlaştırıcı [74]

Bir tayinin kesinliği atomlaştırma basamağında her şeyin iyi yapılmasına bağlıdır. Kesinlik dikkate alındığında ICP plazma atomlaştırıcılar hariç tutulursa, alev atomlaştırıcılar, en iyi atomlaştırıcılardır. Ancak hassaslıkları düşüktür.



Şekil 2.5. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler [75]

Tablo 2.1'de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bu türlerin oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde kullanılan bazı alev türleri

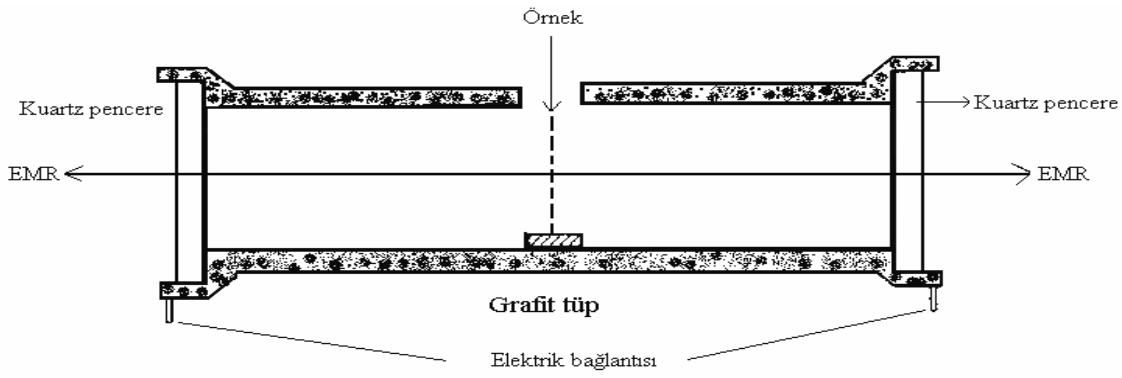
Yanıcı Gaz	**Yakıcı Gaz**	**Maksimum Sıcaklık °**
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılmaktadır. Azotprotoksit (N_2O)-asetilen (C_2H_2) alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılmaktadır. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine oranla daha yüksektir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önem taşımaktadır. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önem taşımaktadır. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her numune için optimize edilmesi gerekmektedir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları meydana getirmek için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.6'da grafit tüplü bir fırının basit bir şeması mevcuttur [74]. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunur. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçmektedir. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanmaktadır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır ve bunun yanısıra fırın oksidasyona karşı Ar veya N_2 ile korunur.

Genellikle 10–50 µL arasındaki sıvı numune, numune verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır.



Şekil 2.6. Grafit tüplü bir fırının basit şeması [74]

Elektrotermal atomlaştırıcılar alevle karşılaştırdığımızda, avantajları ve dezavantajları şöyle özetlenmektedir:

Avantajları,

1) Duyarlık 10^2 ile 10^3 kez daha büyüktür. Çünkü hem sisleştiriciye gelen örneğin çoğu aleve ulaşmaz hem de analit atomları ve alev gazlarının tutuşma ürünleri arasındaki birleşme reaksiyonu nedeniyle atomlaşma verimi düşüktür.

2) Grafit tüpe enjekte edilen numune miktarı 5–10 μL iken alevli atomlaşma için 1–2 mL numune gereklidir. Bundan dolayı elektrotermal atomlaştırıcı kullanarak mikro analiz yapmak mümkündür.

3) Alevi söndüren viskoz sıvılar veya solventler elektrotermal analizde kullanılmaktadır.

4) Direk katı analizler mümkündür.

Dezavantajları,

1) Güç kaynağı ünitesi sebebiyle çok yer kaplayan bir alettir.

2) Sistem daha karmaşık ve bozulma riski daha yüksektir.

3) Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) alevli atomik absorpsiyon spektrometresine göre çok daha pahalıdır.

4) Çalıştırma masrafları çok daha fazladır.

5) Eğer temizleme gazı olarak azot kullanılırsa siyanür oluşma riski mevcuttur. Ayrıca alev kullanılan durumlarda toksik yanma ürünleri meydana gelir.

2.4.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin bir çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmamakla birlikte oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün temel görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni ve yardımcı optik bileşenlerden meydana gelmektedir. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşmaktadır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilmektedir.

2.4.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi maksadıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. AAS'de kullanılacak bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir. AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı arttıran dinod adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşmaktadır. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti,

katodun kaplama maddesine bağlı olarak değişir. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193.7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852.1 nm (Cs)'dir. Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinod üzerine çarpmaktadır. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılmakta ve bu işlem diğer dinodlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam etmektedir. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmektedir. Bu kuvvetlendirme işlemi elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinodlar) arası voltajla üstel olarak artmaktadır, yalnız dinodlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım "karanlık akım" olarak adlandırılmaktadır.

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp, demir(III), kobalt(II), bakır(II) ve kurşun(III) iyonlarının, FAAS ile tayinleri öncesinde matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Doğal örneklerde eser düzeydeki bu iyonlar katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi ile tayin edildi. Karbon nanotüp dolgulu kolonda violurik asit şelatları şeklinde tutunan demir(III), kobalt(II), bakır(II) ve kurşun(II) iyonları asetonda 1.0 M HNO_3 ile elüe edilerek daha küçük bir hacime alınıp zenginleştirilmiş oldu. Violurik asit ile Co(II), Pb(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edildi.

3.1. Gereç

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Eser miktardaki bakır, demir, kobalt ve kurşun tayinleri, Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayin edilen her bir elemente ait çalışma parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Analitik terazi: Kullanılan kimyasallar 0.0001 g duyarlıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide tartılmıştır.

pH metre: pH ölçümleri için Sartorius marka PT–10 model pH metre ve kombine cam elektrot kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca kullanılan saf su Elga marka Elgastat Maxıma model saf su cihazından sağlanmıştır.

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 ayarlanabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

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

Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Fe	248.3	0.2	30
Cu	324.8	0.7	25
Pb	283.3	0.7	15
Co	240.7	0.2	30

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Çalışma için gerekli tüm çözeltiler ters osmoz sistemi ile elde edilen saf su ile uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp: Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, Sigma Aldrich (katalog no: 636614-2G) firmasından hazır olarak temin edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir:

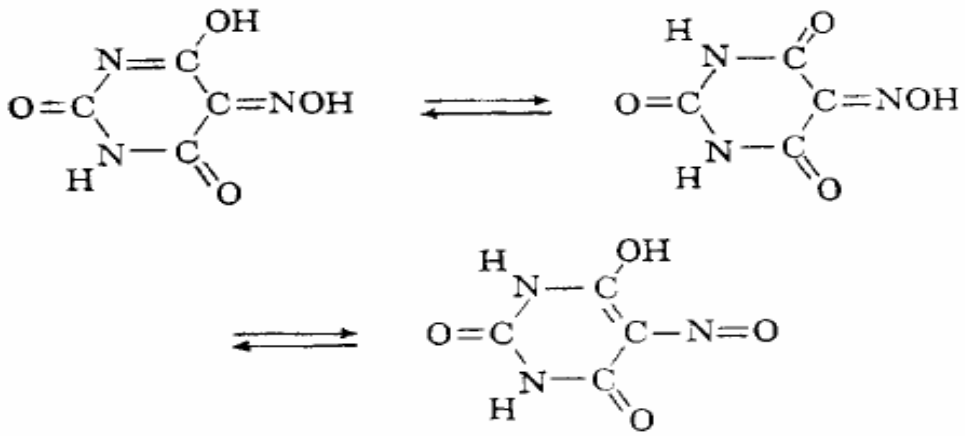
Dış çap = 20-40 nm, İç çap = 5-10 nm, Uzunluk = 0.5-50 µm,

Erime noktası = 3652-3697 ^{o}C

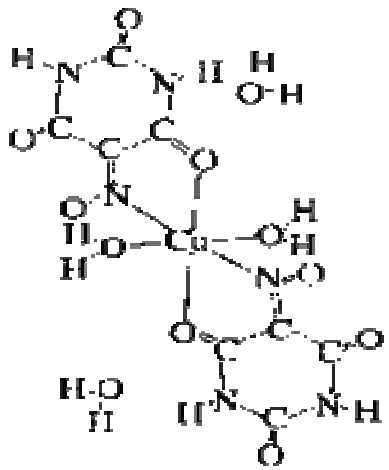
Yoğunluk = 2.1 g/mL, Yüzey alanı > 600 m^2/g

Stok ve Ara Stok Çözelti: Demir, kurşun, kobalt ve bakır tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

% 0.1'lik Violurik Asit Çözeltisi: 0.1 g violurik asit monohidrat katısı tartıldı, metanol ile hacmi 100 mL'e tamamlandı. Şekil 3.1'de violurik asit denge yapıları verilmiştir [75]. Şekil 3.2'de ise bakır ile yaptığı kompleks verilmiştir [76].



Şekil 3.1. Violurik asit denge yapıları [75]



Şekil 3.2. Violurik asit bakır kompleksi [76]

1 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 6.9 mL alınıp saf su ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

2 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 13.8 mL alınıp saf su ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

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

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

Asetonda 0.5 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 3.45 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 g/mL ve % 99) ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

Asetonda 1 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 6.9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 g/mL ve % 99) ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

Asetonda 1.5 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 10.4 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 g/mL ve % 99) ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO_3 Çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3'ten 13.9 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 g/mL ve % 99) ile hacmi 100 mL'e 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 g/mL ve % 99) ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

pH 2.0 Tamponu: pH'sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1.71g/mL) %85'lik o-H_3PO_4'den 245 µL; $NaH_2PO_4.2H_2O$'dan 3.118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL'e seyreltilmiştir.

pH 3.0 Tamponu: pH'sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H_3PO_4'den 135 µL; 3.118 g $NaH_2PO_4.2H_2O$'dan alınarak karıştırılmış saf su ile hacmi 100 mL'e seyreltilmiştir.

pH 4.0 Tamponu: pH'sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH_3COONH_4 suda çözüldü, üzerine 57.6 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

pH 5.0 Tamponu: pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH_3COONH_4 suda çözüldü, üzerine 8 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

pH 6.0 Tamponu: pH'sı 6 olan tampon çözelti hazırlamak için 0.957 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 0.565 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile hacmi 100 mL'e tamamlandı.

pH 7.0 Tamponu: pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 1.067 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile hacmi 100 mL'e 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 hacmi 100 mL'e 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 hacmi 100 mL'e 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 hacmi 100 mL'e tamamlandı.

AAS'de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda 6 adet standart kullanılmıştır. Kullanılan bu standartlar analitlerin artan miktarlarında hazırlanarak son hacimleri 1 M HNO_3 ile 100 mL'e tamamlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerin µg/mL cinsinden derişim değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan standartların derişimleri

Standart No	Cu (µg/mL)	Co (µg/mL)	Fe (µg/mL)	Pb (µg/mL)
1	0.5	0.5	0.5	1.0
2	1.0	1.0	1.0	2.0
3	2.0	2.0	2.0	4.0
4	3.0	3.0	3.0	8.0
5	4.0	4.0	4.0	16.0
6	5.0	5.0	5.0	20.0

3.2. Yöntem

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

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 40 µg Pb(II), 20 µg Cu(II), 20 µg Fe(III) ve 20 µg Co(II) içeren 25 mL'lik model çözeltiler pH 6'a tamponlandı. Model çözeltilere, şelatlaştırıcı reaktif olarak metanolde hazırlanmış % 0.1'lik violurik asit çözeltisinden 1000 µL eklendi. 0.2 g çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon önce saf su ile yıkandı daha sonra kolonu şartlandırmak için 5 mL tampon çözelti geçirildi. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlandı. Kompleks oluşumu için 10-15 dakika beklendikten sonra model çözeltiler kolondan belirli akış hızında geçirildi. Çözeltide bulunan metaller şelatı halinde çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunurken kolonu terk eden çözelti atığa gitmiştir. Kolonda alıkonan şelat formundaki analitleri geri kazanmak için 10 mL asetonda 1 M HNO_3 elüsyon çözeltisi olarak kolondan geçirildi. Aseton, ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar uçurulduktan sonra son hacim saf su ile 10 mL'e tamamlandı. Analitlerin absorbans sinyalleri alevli AAS ile okundu. Kör ve referans çözeltiler için de aynı işlem uygulandı.

3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Katı faz ekstraksiyonu metodunu kullanmak sureti ile hedef çözelti ortamından iyon ayrımı yaparak özütleme verimini hesaplamak önem teşkil etmektedir. Bu amaçla violurik asit ile farklı pH aralıklarında Cu, Co, Fe ve Pb iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu metodu üzerinde bir çok faktörün etkisi olduğundan yapılan ayırma-zenginleştirme işleminin verimindeki değişimleri gözlemleyebilmek için pH değişimi, model çözelti akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\%\ \text{Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim x100}}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}}$$

Buradaki tayin ile bulunan derişim; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10 mL asetonda 1M HNO_3 ile elüe edilip 10 mL'lik hacme alınan çözeltideki analit iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak hesaplanan 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. Bundan sonraki bölümlerde yöntemin optimizasyon işlemi ele alınacaktır.

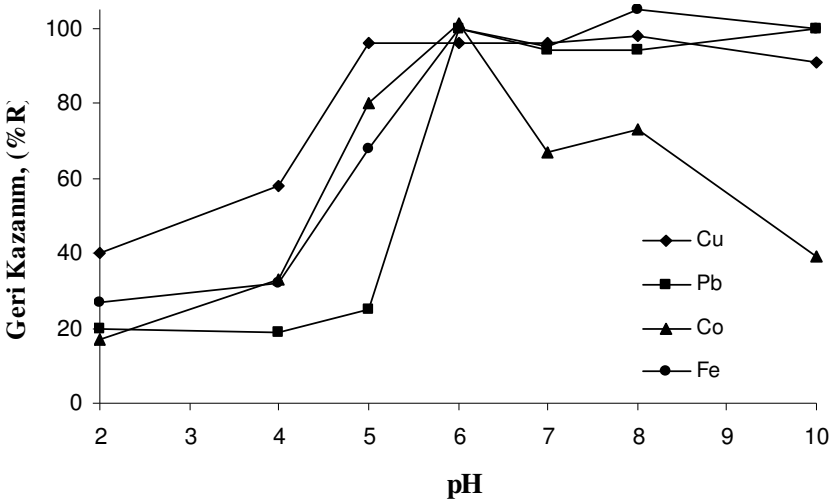
3.2.3. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi

Eser metal iyonlarının kolondaki çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunması ortamın pH değerine de bağlı olduğundan, maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir pH için, tampon çözelti kullanımı ile asidik ve bazik bölgede hazırlanan çözeltilerle üç paralel çalışma yapıldı. Daha sonra zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulan örneklerin absorbansları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri

kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.3 ve Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo.3.3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N= 3).

pH	**Geri Kazanım (% R)**			
	Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
2	27 ± 3	17 ± 2	40 ± 2	20 ± 2
4	32 ± 2	33 ± 1	58 ± 3	19 ± 1
5	68 ± 1	80 ± 1	96 ± 1	25 ± 1
6	100 ± 0	101 ± 0	96 ± 1	100 ± 1
7	95 ± 1	67 ± 0	96 ± 2	94 ± 2
8	105 ± 1	73 ± 1	98 ± 0	94 ± 2
10	100 ± 0	39 ± 0	91 ± 0	100 ± 0

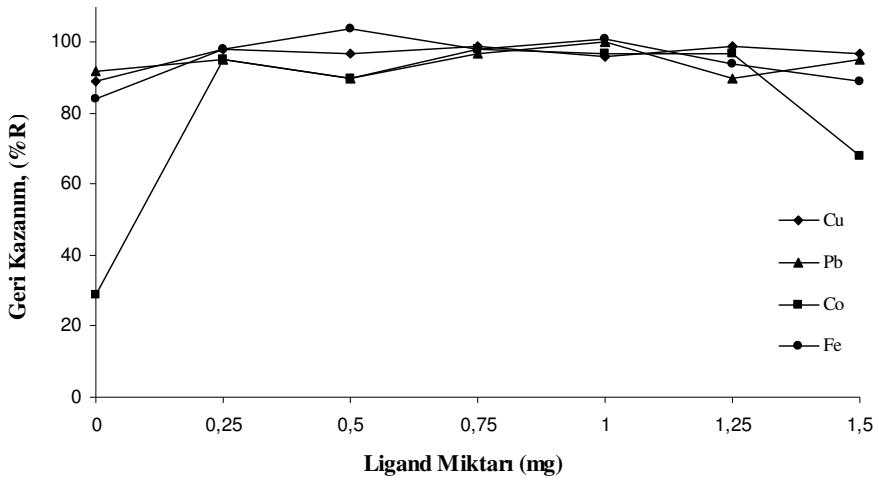


Şekil 3.3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N= 3).

Şekil 3.3'de de görüldüğü gibi yapılan deneysel çalışmalarda demir, kobalt, bakır ve kurşun iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, metal iyonlarının geri kazanımı pH 6'da kantitatif (%R ≥ 95) olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak optimum pH, 6 olarak belirlendi. Bundan sonra ki tüm çalışmalar pH 6'da yapılmıştır.

3.2.4. Ligand Miktarının Etkisi

Bu çalışmada kompleksleştirici reaktif olarak %0.1'lik violurik asit monohidrat çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma sırasında model çözelti ortamına eklenmesi gereken violurik asit miktarının tespiti için farklı hacimlerde %0.1'lik violurik asit çözeltisi eklendi ve yöntem uygulandı. Zenginleştirme işlemi basamakları sonucu elde edilen analit iyonlarının absorbans değerleri AAS'de okunmuş ve bu değerlerden faydalanılarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.4'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde Pb, Cu, Co ve Fe için 1 mg violurik asitin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda pH 6'da 1 mg violurik asit kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Analit iyonlarının geri kazanılmasına ligand miktarının etkisi (N= 3).

3.2.5. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Adsorplanan analit iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinden geri kazanımları için farklı elüent türleri kullanılmıştır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elüent tipi kadar elüent derişimi de çok önemlidir. Bu amaçla elüent olarak 1.0 M, 2.0 M HNO_3, 1.0 M, 2.0 M HCl, asetonda 1.0 M HCl ve asetonda 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M HNO_3 ve aseton çözeltileri kullanıldı. Zenginleştirme işlemi pH 6'a tamponlanan analit iyonlarını içeren model çözeltilere 1000 µL %0.1'lik violurik asit ilave edilerek, metal şelatları oluşturulduktan sonra kolondan geçirilerek gerçekleştirildi. Kolonda metal şelatları halinde tutunan bakır, demir, kobalt ve kurşun yukarıda adı geçen elüent çözeltilerinin 10 mL'si ile ayrı ayrı elüe edildi. Uygulanan zenginleştirme işlemi basamakları sonunda alevli AAS'de okunan absorbans değerlerine göre hesaplanan geri kazanım değerleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3).

Elüent Türü	**Elüent Hacmi (mL)**	**Geri Kazanım (% R)**			
		Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
1.0 M HNO_3	10	90 ± 1	96 ± 1	81 ± 1	79 ± 1
2.0 M HNO_3	10	96 ± 0	88 ± 1	82 ± 1	81 ± 0
Asetonda 0.5 M HNO_3	10	83 ± 0	88 ± 2	99 ± 1	86 ± 1
Asetonda 1.0 M HNO_3	10	99 ± 1	101 ± 1	98 ± 2	95 ± 1
Asetonda 1.5 M HNO_3	10	96 ± 2	90 ± 1	91 ± 1	90 ± 0
Asetonda 2.0 M HNO_3	10	93 ± 1	100 ± 0	89 ± 1	87 ± 1
Asetonda 1.0 M HNO_3	5	99 ± 2	96 ± 1	95 ± 1	95 ± 1
1.0 M HCl	10	85 ± 3	62 ± 2	96 ± 1	89 ± 0
2.0 M HCl	10	44 ± 2	25 ± 2	95 ± 2	36 ± 3
Asetonda 1.0 M HCl	10	102 ± 2	89 ± 2	96 ± 0	98 ± 1
Aseton	10	<5	<5	<5	<5

Tablo 3.4'de verilen sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisinin 5 ve 10 mL asetonda 1.0 mol/L HNO_3 çözeltisi olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda elüent olarak asetonda 1 M HNO_3 çözeltisi uygun görülmüştür.

3.2.6. Örnek Akış Hızının Etkisi

Kolon akış hızı zenginleştirme yöntemlerinde çok önemlidir. Bir kolonun verimli çalışması kolon için uygulanacak optimum akış hızının saptanmasına bağlıdır. Model çözeltilerin çok duvarlı karbon nanotüpten geçiş hızı tayin süresini etkileyen faktörlerden birisidir. Çünkü elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi az miktarda absorbans içeren kolonda düşük akış hızlarında yapılır. Bu etkinin incelenmesi sonucunda çok duvarlı karbon nanotüpün metalleri absorplama hızı hakkında da bir bilgi edinilebilir.

Bu çalışmada, örnek ve elüent akış hızları vakum ile sağlanmıştır. Örnek akış hızı 0.5-4.0 mL/dk arasında tutularak kolon üzerinde demir, bakır, kobalt ve kurşunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kolonda tutunan bakır(II), kobalt(II), kurşun(II) ve demir(III) iyonları 10 mL asetonda 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Örnek akış hızının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (N=3)

Örnek Akış Hızı (mL/dk)	**Geri Kazanım (% R)**			
	Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
0.5	101 ± 2	99 ± 2	97 ± 1	100 ± 0
1.0	102 ± 1	102 ± 1	96 ± 1	100 ± 1
2.0	100 ± 1	98 ± 0	98 ± 2	99 ± 0
3.0	95 ± 1	92 ± 1	93 ± 1	90 ± 1
4.0	90 ± 1	88 ± 2	81 ± 3	84 ± 0

Kurşun, bakır, demir ve kobaltın geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça analit iyonlarının adsorplanmasının azaldığı, yüksek akış hızlarında düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir.

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

3.2.7. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH 6 ortamına ayarlanmış olan 25 mL hacmindeki model çözeltiler 2 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kurşun, bakır, kobalt ve demir iyonları 10 mL asetonda 1 M HNO_3 ile akış hızı sırası ile dakikada 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 mL olacak şekilde elüe edildi. Böylece optimum elüent akış hızı belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Elüent akış hızının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi.

Elüent Akış Hızı (mL/dk)	**Geri Kazanım (% R)**			
	Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
0.5	103 ± 1	100 ± 1	97 ± 1	100 ± 1
1.0	100 ± 0	97 ± 0	96 ± 1	100 ± 1
2.0	98 ± 1	96 ± 0	96 ± 0	95 ± 1
3.0	95 ± 1	90 ± 1	91 ± 1	93 ± 1
4.0	87 ± 1	80 ± 2	82 ± 2	84 ± 1

Eser metal iyonlarının geri kazanımının elüent akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça analit iyonlarının desorpsiyonunda azalma olduğu, yüksek akış hızlarında düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir.

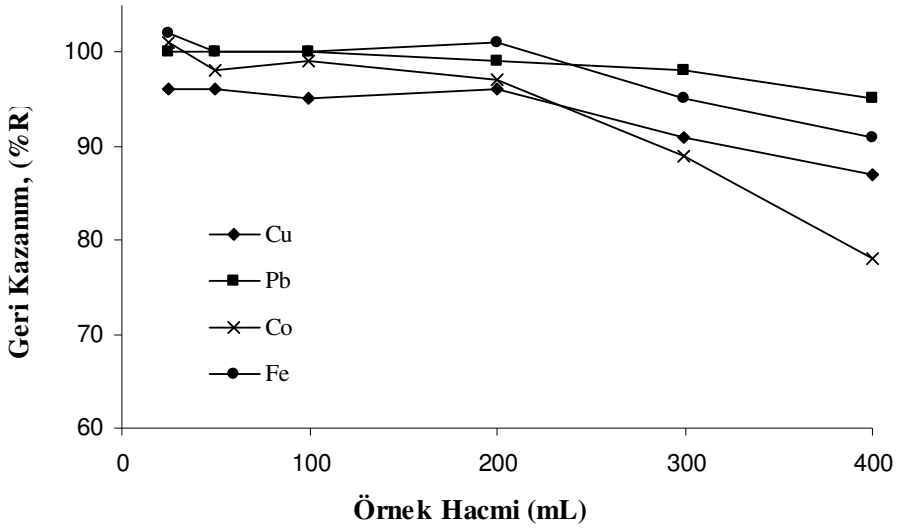
Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek amacıyla 2 mL/dk elüent akış hızı, optimum elüent akış hızı olarak belirlenmiştir.

3.2.8. Örnek Hacminin Etkisi

Çok düşük konsantrasyona sahip gerçek numunelerin analizinde yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için en önemli faktörlerden birisi de örnek hacmidir. Bunu sağlamak içinde büyük hacimli çözeltilerle çalışılması gerekir. Örnek hacminin eser düzeydeki metal iyonları adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 25-400 mL arasında

hazırlanan model çözeltiler optimize edilen diğer parametrelerle beraber pH 6'a tamponlanarak kolondan geçirildi. 10 mL asetonda 1 M HNO_3 ile çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunan analit iyonları elüe edilmiş ve alevli AAS ile absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler yardımıyla % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.5 ve Tablo 3.7'de gösterilmiştir.

Şekil 3.5'de görüldüğü gibi 200 mL örnek hacmine kadar eser metal iyonları kantitatif geri kazanılmıştır.



Şekil 3.5. Analit iyonlarının geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi (N=3)

Tablo 3.7. Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanımına etkisi.

Örnek Hacmi (mL)	**Geri Kazanım (% R)**			
	Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
25	102 ± 1	101 ± 1	96 ± 0	100 ± 1
50	100 ± 1	98 ± 0	96 ± 0	100 ± 0
100	100 ± 2	99 ± 2	95 ± 0	100 ± 1
200	101 ± 0	97 ± 1	96 ± 1	99 ± 0
300	95 ± 1	89 ± 2	91 ± 1	98 ± 1
400	91 ± 2	78 ± 1	87 ± 0	95 ± 2

3.2.9. Matriks İyonlarının Etkisi

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki metal iyonlarına diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Özellikle su örneklerinde bulunan ve matriks etkisi gösteren bazı anyon ve katyonlar (K^+, Na^+, Cl^- , SO_4^{-2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2}) ayrıca çeşitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonları (Fe^{+3}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}) geri kazanım verimine etki etmektedir. Analiz edilecek metal iyonlarını içeren model çözeltilere farklı derişimlerdeki matriks iyonları eklendikten sonra önerilen katı faz ekstraksiyonu metodu uygulandı. Elüe edilen metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi geliştirilen yöntem ile bakır, kobalt, demir ve kurşunun geri kazanım değerleri yüksek matrikslerde bile oldukça iyidir. Maksimum tolere edilebilir matriks iyon derişimleri, bakır, demir, kobalt ve kurşunun çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesinde bozucu etki göstermemiştir. Tablo 3.8'de matriks iyonlarının maksimum tolere edilebilir miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri verilmiştir.

Tablo 3.8. Analit iyonlarının geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi (N=3).

İyon	**Derişim (mg/L)**	**Eklendiği Madde**	**Geri Kazanım (% R)**			
			Fe	**Co**	**Cu**	**Pb**
Na^+	13000	$NaNO_3$	100 ± 2	97 ± 0	98 ± 0	102 ± 1
K^+	5000	KCl	100 ± 1	97 ± 1	95 ± 1	100 ± 2
Ca^{+2}	3000	$CaCl_2$	101 ± 1	100 ± 0	98 ± 1	100 ± 1
Mg^{+2}	3000	$Mg(NO_3)_2$	97 ± 0	98 ± 2	96 ± 2	100 ± 1
Cl^-	17500	NaCl	100 ± 1	96 ± 1	100 ± 1	97 ± 1
SO_4^{-2}	3000	Na_2SO_4	100 ± 2	98 ± 1	96 ± 1	95 ± 1
Fe^{+3}	15	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	-	96 ± 1	100 ± 1	100 ± 1
Cu^{+2}	20	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	97 ± 1	95 ± 1	-	96 ± 0
Mn^{+2}	15	$Mn(NO_3)_2$	97 ± 0	99 ± 1	99 ± 1	100 ± 0
Ni^{+2}	10	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	99 ± 1	99 ± 3	98 ± 2	100 ± 1
Pb^{+2}	20	$Pb(NO_3)_2$	95 ± 1	98 ± 0	100 ± 0	-
Co^{+2}	20	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	101 ± 2	-	97 ± 0	100 ± 3

3.2.10. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile analit iyonlarının geri kazanım değerleri ve geri kazanım değerlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 200 mL kör çözelti hazırlandı. Bu kör çözeltilerle optimum şartlarda çalışmalar yapıldı. Son hacim 5 mL'e tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı formülü aşağıda verilmiştir.

$$GS =+ 3s_{kör}$$

Burada X_{ort} 10 adet kör örneğin ortalamasını, $3S_{kör}$ kör örneklerin standart sapmasının üç katını, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir. Zenginleştirme faktörü 40 olarak hesaplandı. Geliştirilen yöntemde, bakır (II) iyonun gözlenebilme sınırı 1.9 µg/L, kurşun (II) iyonunun gözlenebilme sınırı 2.3 µg/L, kobalt (II) iyonunun gözlenebilme sınırı 0.8 µg/L, demir (III) iyonunun gözlenebilme sınırı 2.0 µg/L olarak hesaplanmıştır.

3.2.11. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması

Eser elementlerin zenginleştirilmesinin başlıca amaçlarından birisi de analit iyonlarının bulunduğu ortamdaki girişim yapabilecek türlerden ayrılarak bir sonraki basamak olan tayin basamağında bozucu etki yapmasını önlemektir. Bu metodun optimizasyonu saf su ve tampon içeren model çözelti ortamında eser elementlerin geri kazanılmasıyla yapıldı. Ancak gerçek örnek ortamı model çözelti ortamına göre çok daha yüksek miktarda girişim yapan türler içermektedir.

Geliştirilen metodun uygulanabilirliğini ve doğruluğunu görebilmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapıp geri kazanılabilirliği test edildi. Gerçek örnek olarak Kayseri şebeke suyu ve maden suyu kullanılmıştır. 200 mL olarak alınan örneklerin üzerine 2.5, 5 ve 10 µg analit ilavesi yapıldı. Yöntem her bir örnek için 5 paralel olarak uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de ölçüldü. Yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları sonucu elde edilen değerler Tablo 3.9'da verilmektedir. Tabloda yer alan sonuçlar geliştirilen yöntemin geçerliliğini doğrulamaktadır.

Tablo 3.9. Çeşme suyu ve maden suyunda analit iyonlarının geri kazanılması (N=5).

Analit	**Eklenen (µg)**	**Çeşme Suyu**		**Maden Suyu**	
		Bulunan (µg)	**Geri Kazanım (% R)**	**Bulunan (µg)**	**Geri Kazanım (% R)**
Fe	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.5 ± 0.4	100 ±1	2.4 ± 0.2	96 ± 0
	5	4.8 ± 0.4	96 ± 1	4.8 ± 0.4	96 ± 1
	10	9.7 ± 0.3	97 ± 1	9.6 ± 0.3	96 ± 1
Co	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.4 ± 0.5	96 ± 1	2.5 ± 0.3	100 ± 1
	5	5.0 ± 0.3	100 ± 0	5.0 ± 0.5	100 ± 1
	10	9.9 ± 0.5	99 ± 1	9.8 ± 0.5	98 ± 1
Cu	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.4 ± 0.4	96 ± 1	2.4 ± 0.5	96 ± 1
	5	4.8 ± 0.6	96 ± 1	4.9 ± 0.5	98 ± 1
	10	9.9 ± 0.0	99 ± 0	10.0 ± 0.0	100 ± 0
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.4 ± 0.4	96 ± 1	2.5 ± 0.3	100 ± 0
	5	5.0 ± 0.3	100 ± 0	5.0 ± 0.4	100 ± 1
	10	9.7 ± 0.5	97 ± 1	10.2 ± 0.0	102 ± 0

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

3.2.12. İyotlu ve İyotsuz Sofra Tuzu Örneklerinden Analit İyonlarının Geri Kazanılması

Yöntemin doğruluğu için tuz örneklerine de analit ilavesi işlemi uygulandı. Bu amaçla 1 g olarak tartılan iyotlu ve iyotsuz olmak üzere iki tip tuz örneği 10 mL saf suda çözüldükten sonra belirli miktarda analit ilavesi yapıldı. Zenginleştirme basamakları uygulanarak analitler tayin edildi. Analiz sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir. Sonuçlar beş paralel çalışma ile elde edilmiştir.

Tablo 3.10. İyotlu ve iyotsuz sofra tuzunda analit iyonlarının geri kazanılması (N=5).

Analit	Eklenen (µg)	İyotlu Sofra Tuzu		İyotsuz Sofra Tuzu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)
Fe	0	0.9 ± 0.3	-	1.0 ±0.2	-
	2.5	3.3 ± 0.4	96 ± 1	3.4 ±0.7	96 ±2
	5	5.7 ± 0.6	96 ± 1	6.0 ±0.3	100 ±1
	10	10.7 ± 0.3	98 ± 1	10.9 ±0.3	99 ± 1
Co	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.5 ± 0.6	100 ± 1	2.4 ± 0.5	96 ± 1
	5	4.9 ±0.4	98 ± 1	4.9 ± 0.3	98 ± 1
	10	10.0 ± 0.7	100 ± 1	10.2 ± 0.3	102 ± 1
Cu	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.4 ± 0.4	96 ± 1	2.5 ± 0.3	100 ± 1
	5	4.8 ± 0.4	96 ± 1	4.9 ± 0.3	98 ± 1
	10	9.9 ± 0.4	99 ± 1	10.0 ± 0.5	100 ± 1
Pb	0	2.6 ± 0.5	-	GSA	-
	2.5	5.1 ± 0.4	100 ± 1	2.4 ± 0.6	96 ± 1
	5	7.7 ± 0.9	102 ± 1	4.8 ± 0.6	96 ± 1
	10	12.1 ± 0.9	95 ± 1	10.0 ± 0.4	100 ± 1

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

3.2.13. Standart Referans Madde Analizi

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodunun doğruluğunu belirlemek amacıyla üç farklı sertifikalı referans madde (TMDA 54.4 su örneği, HR-1 Humber nehri sedimenti ve NIST SRM 1515 elma yaprağı) analizi yapıldı.

Bu amaçla TMDA 54.4 su örneğinden 20 mL alındı ve örnek hacmi 25 mL olmak üzere 3 paralel örnek çözeltisinin pH'sı $NaH_2PO_4.2H_2O$/ $Na_2HPO_4.7H_2O$ tamponu ile 6'a ayarlanarak 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 10

mL asetonda 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Aseton, ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar uçurulduktan sonra son hacim saf su ile 10 mL'e tamamlandı. Analitlerin absorbans sinyalleri alevli AAS ile okundu. Analiz sonuçlarının sertifikalı değerler ile uyumlu olduğu görüldü. Sonuçlar Tablo 3.11'de görülmektedir.

Geliştirilen yöntem HR-1 Humber nehri sedimenti standard referans maddesine uygulanmıştır. Bu amaçla standard referans maddeden 500 mg alınarak üzerine 12 mL HCl ve 4 mL HNO_3 eklenerek 150 ^{0}C' de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın ısıtılmıştır. Bu işlem iki defa aynen tekrarlanmıştır. Daha sonra örnek maddenin üzerine 15 mL 0.1 M HNO_3 eklenerek çözüldükten sonra mavi bandlı süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Örnek hacmi 25 mL olmak üzere 3 paralel örnek çözeltisine zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.12'de görülmektedir.

Geliştirilen yöntem NIST SRM 1515 elma yaprağı standard referans maddesine de uygulanmıştır. Bu amaçla standard referans maddeden 1 g alınarak üzerine 15 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 eklenip 100-150 ^{0}C' de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın ısıtıldı. Soğutulduktan sonra örnek maddenin üzerine 15 mL 0.1 M HNO_3 eklenerek mavi bandlı süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Örnek hacmi 25 mL olmak üzere zenginleştirme basamakları uygulanmış ve sonuçlar Tablo 3.13' de verilmiştir.

Tablo 3.11. Standart referans madde analizi (TMDA 54.4, su örneği) sonuçları

Analit	**Sertifikalı Değer (µg/L)**	**Bulunan Değer (µg/L)**
Fe	382	377 ± 20
Co	309	308 ± 16
Cu	443	447 ± 27
Pb	514	515 ± 38

Tablo 3.12. Standart referans madde analizi (HR-1) sonuçları

Analit	**Sertifikalı Değer (µg/g)**	**Bulunan Değer (µg/g)**
Fe	0.031	GSA
Co	13.0	12.9 ± 2.3
Cu	78.5	78.2 ± 0.2
Pb	144.0	142 ± 3

Tablo 3.13. Standart referans madde analizi (SRM 1515, elma yaprağı) sonuçları

Analit	**Sertifikalı Değer (µg/g)**	**Bulunan Değer (µg/g)**
Fe	83	80.1 ± 1.9
Co	5.64	GSA
Cu	5.64	5.6 ± 0.1
Pb	0.47	GSA

3.2.14. Yöntemin Çeşitli Sofra Tuzu Örneklerine Uygulanması

Yapılan bir diğer uygulama da çeşitli marketlerden alınan farklı markalara ait sofra tuzu örneklerinde analit içeriklerinin belirlenmesi şeklinde olmuştur. Örneklerden 3 paralel olmak üzere 0.8 g tartım alınarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Alevli AAS ile ölçüm sonucunda elde edilen değerler Tablo 3.14'de verilmektedir. Bütün örneklerde kobalt ve bakır derişimleri gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur.

Tablo 3.14. Yöntemin tuz örneklerine uygulanması (N=3)

Örnek	**Derişim (µg/g)**	
	Fe	**Pb**
%70 Sodyumu Azaltılmış Tuz	2.3 ± 0.8	GSA
İyotsuz Deniz Tuzu	4.3 ± 0.3	GSA
İri Salamura Tuzu	1.8 ± 0.1	GSA
%66 Sodyumu Azaltılmış Tuz	GSA	5.0 ± 0.5
Himalaya Kaya Tuzu	2.3 ± 0.3	GSA
Çankırı Kaya Tuzu	1.6 ± 0.0	GSA
İyotsuz Deniz Tuzu	6.4 ± 0.3	GSA

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

4. BÖLÜM

SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada adsorpsiyona dayalı katı-faz ekstraksiyonu yöntemi ile çalışılmış Co (II), Fe(III), Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanma şartları incelenmiştir. Adsorpsiyonla zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki olaydan biri, zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, diğeri de kolonda tutunan elementin geri alınmasıdır. Bu iki işlemden herhangi biri yeteri kadar yapılamazsa geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları optimize edilirken diğer taraftan da elüsyon şartları incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan çok sayıda tek duvarlı karbon nanotüpün eşeksenli yerleştiği sistemler olarak tanımlanan çok duvarlı karbon nanotüp adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Kompleks yapıcı olarak violurik asit monohidrat seçilmiş ve bir katı faz ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatür bilgilerine göre bu ligand metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmamıştır.

Çalışılan dört element için de geçerli olmak üzere, yapılan zenginleştirme işleminin amacı, iyonların kolonda maksimum düzeyde tutunmaları ve daha sonra da maksimum düzeyde geri alınmalarının sağlandığı optimum şartların belirlenmesidir. Analitlerin 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. Yöntemde optimum geri kazanımın sağlandığı çalışma şartları, farklı analitik değişkenler incelenerek deneysel olarak belirlenmiş, bulunan sonuçlar aşağıda yorumlanmıştır.

pH'nın geri kazanma verimine etkisinin incelenmesinde; zenginleştirmede kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp adsorbanı, kolona ticari tanecik boyutunda doldurulup tutunma ve elüsyon işlemleri tamamlandıktan sonra maksimum geri kazanma

verimlerinin olduğu pH'lar taranmış, pH 2.0-10.0 aralığında Cu, Co, Fe ve Pb elementleri pH 6.0'da kantitatif olarak geri kazanılabilmiştir. Yöntemin optimizasyonunda çalışılan tüm elementler için geri kazanımın kantitatif olduğu bu pH, optimum pH olarak kaydedilmiştir.

Çalışmamızda incelenen bakır (II), kobalt (II), demir (III) ve kurşun (II) iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü ve derişiminin etkisi Tablo 3.4'de verilmiştir. Model çözeltinin pH'sı 6.0'a ayarlandıktan sonra karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirilerek zenginleştirme işlemi uygulandı. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 1.0 M ve 2.0 M HNO_3, asetonda 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M ve 2.0 M HNO_3, 1.0 M, ve 2.0 M HCl ve asetonda 1.0 M HCl çözeltileri kullanıldı. Bunlar arasında ise asetonda 1.0 M HNO_3 çözeltisi elüent olarak en iyi geri kazanım verimini sağladı ve sonraki çalışmalarda elüent olarak asetonda 1.0 M nitrik asit çözeltisi seçildi.

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. Yüksek akış hızlarında hem tutunma hem de elüsyon azalacaktır. 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. Akış hızı 0.5–2.0 mL/dk arasında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılırken, diğer akış hızlarında ise kolonda kantitatif değerde tutunamamışlardır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2.0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Daha sonra yine 0.5-4.0 mL/dk arasında elüent akış hızının etkisi incelendi ve optimum 2.0 mL/dk akış hızında analitlerimiz kantitatif olarak geri kazanıldı. Bu yüzden örnek ve elüent akış hızı 2.0 mL/dk alınmıştır.

Eser elementler gerçek örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Tayin edilebilmeleri için zenginleştirme faktörünün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu da ancak yüksek örnek hacimlerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır. Bu amaçla, numune çözeltisindeki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi arttırılmış ve gittikçe azalan konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. 25.0-400.0 mL arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitlerin geri kazanma çalışması yapıldı. Analit iyonları, 200.0 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanılmıştır. 200.0 mL örnek hacminden sonraki örnek hacimlerinde analit iyonlarının kantitatif olarak

tutunmadığı görülmektedir (Şekil 3.5). Son hacim 5 mL olduğundan en yüksek örnek hacminde çalışıldığında zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, yüksek örnek hacimlerinde adsorbanda tutunan analitin örnek akışıyla birlikte koparak kolondan ayrıldığını göstermektedir. Çünkü metal iyonları örnek fazı ile adsorban fazı arasında sürekli adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi içerisindedir.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki analit iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Musluk suyu bile K^+, Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Cl^- gibi girişim yapıcı türler içermektedir. Bu nedenle 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 bakır(II), kobalt (II), demir (III) ve kurşun (II) iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH'sı 6.0'a ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Tablo 3.8'de görüldüğü gibi matriks iyonları için bulunan derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırlarının tayini için 10 paralel 200.0 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5.0 mL'e 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.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile çeşme suyu ve maden suyu örneklerine ekleme yapıldı. Bu amaçla 200.0 mL Kayseri çeşme suyu ve 200.0 mL maden suyuna 0, 2.5, 5.0, ve 10.0 µg analit iyonları eklendi. Yöntem her bir çalışmaya beş paralel olarak uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9'da verilmiştir.

Yine yöntemin doğruluğu uluslararası sertifikalı TMDA 54.4 su örneği, HR-1 Humber nehri sedimenti ve NIST SRM 1515 elma yaprağı standartları ile test edilmiştir. Sertifikalı değerler geliştirilen katı faz ekstraksiyonu uygulandıktan sonraki deney sonuçları ile uyuşmaktadır.

Bu yöntem model çözeltiler haricinde çeşitli marketlerden alınan farklı markalara ait tuz örneklerine de başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan bakır(II), kobalt (II), demir (III) ve kurşun (II) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Böylece geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. http://www.cevrekirliligi.biz/

2. Fergusson, J.E., 1990. The Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact And Health Effects, Pergamon Press, Oxford.

3. Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York.

4. Mizuike, A., 1986. Preconcentration tecniques in inorganic trace analysis, Fresenius Z. **Analytical Chemistry, 324:** 672-677.

5. Alfassi, Z.B., Wai, C.M., 1992. Preconcentration Techniques For Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

6. Kaiser, H., 1973. Guiding concepts relating to trace analysis, **Pure and Applied Chemistry, 34:** 35-61.

7. Delves, H.T., The analysis of biological and clinical materials prog., **Analytical**

8. İnce, M., 2005. Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD İle Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

9. Ebdon, L., 1982. An Introduction To Atomic Absorption Spectroscopy, Heyden, London.

10. Gündüz, T., 2002. İnstrümental Analiz, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

11. Aygün, S., 1998. Atomik Spektroskopik Yöntemler, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.

12. Kunç, Ş., 1980. AAS ile P Analiz Etmenleri ve Spektral Girişim, Doçentlik Tezi, Ç.Ü., Fen Edebiyat Fak., Adana.

13. Harris, D.C., 1994. Analitik Kimya, Somer, G. (Çev. Ed.), Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

14. Alfassi, Z.B., 1992. Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

15. Elçi, L., 1983. Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

16. Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

17. Alemdağ, N., 1999. Güneydoğu Karadenizin Su Kolonunda Bazı Fiziksel Parametreler ve Eser Elementlerin Dağılımlarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

18. Zolotov, Y.A., 1990. Kuzmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam.

19. Ocak, M., 1999. Bazı İyon Değiştirici Reçinelerin Ağır Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

20. Yavuz, O., Aksoy, A., 2006. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu, **Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 20**(3): 259-269.

21. Zief, M., Mitchell, 1976. J.W., Contamination Control in Trace Element Analysis, John Wiley and Sons İnc., New York.

22. Peters, R.W., Kim, B.M., 1985. Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants, American Institute of Chemical Engineers, New York.

23. Sienko, M.J., 1983. Plane, R.A., Temel Kimya, Gündüz, T. (Çev Ed.), Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara.

24. Weast, R.C., 1976. Handbook of Chemistry and Physics, 57th Ed., CRC Press, Ohio.

25. Narin, İ., Soylak, M., 2003. Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration- flame atomic absorption spectrometry combination, **Analytica Chimica Acta, 493:** 205-212.

26. Dökmeci, İ., 1988. Toksikoloji, Nobel Kitabevi, İstanbul.

27. Petrucci, R.H., 1994. Harwood W.S., Uyar, T. (Çev. Ed.), Genel Kimya: Prensipler ve Modern Uygulamalar, Palme Yayıncılık, Ankara.

28. Phipps, D.A., 1976. Metals and Metabolism, Oxford University Press, London.

29. Berman, E., 1980. Toxic Metals and Their Analysis, Hyden and Sons Ltd., London.

30. Subramanian, K.S., 1991. Iyengar, G.V., Okamoto, K., Biological Trace Element Research, American Chemical Society, Washington.

31. Güley, M., Vural, N., 1978. Toksikoloji, A.Ü., Eczacılık Fak. Yayınları No:48, Ankara.

32. Topçuoğlu, A., 2002. Nanotüp mucizesi, **Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi,** Yeni Ufuklara Eki, 12-15.

33. Bundy, F.P., 1963. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus,

Journal of Chemical Physics, 38: 631-643.

34. DeVries, R.C., 1987. Synthesis of Diamond Under Metastable Conditions, **Annual Review of Materials Science, 17:** 161-187.

35. Akar, B., 2006. Nematik Sıvı Kristallerin Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yönleniminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.

36. Eser, M., 2006. Karbon Nanotüp-Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

37. http://www. pa.msu.edu/cmp/css/ntproperties.

38. Koç, M.B., 2003. Nanotüpler, Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği, Ankara.

39. Çıracı, S., 2005. Metrenin bir milyarda birinde bilim ve teknoloji, **Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi,** Yeni Ufuklara Eki, 6-10.

40. Qian, D., Wagner, G.J., Liu, W.K., 2002. Mechanics of carbon nanotubes, **Applied Mechanics, 55**(6): 495-533.

41. Liang, P., Zhao, E., Ding, Q., Du, D., 2008. Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta, 63B:** 714-717.

42. Chen, S., Liu, C., Yang, M., Lu, D., Zhu, L., Wang Z., 2009. Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, **Journal of Hazardous Materials, 170:** Issue 1, Pages 247-251.

43. Xiao, J., Zhou, Q., Bai, H., 2007. Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic spectrometry, **Journal of Environmental Sciences**, **19:** Issue 10, Pages 1266-1271.

44. Soylak, M., Ercan O., 2009. Selective separation and preconcentration of copper(II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes, **Journal of Hazardous Materials, 168:** Issues 2-3, Pages 1527-1531.

45. Zang, Z., Hu, Z., Li, Z., He, Q., Chang, X., 2009. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, **Journal of Hazardous**

Materials, 172: Issues 2-3, Pages 958-963.

46. Vellaichamy, S., Palanivelu, K., 2011. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture, **Journal of Hazardous Materials, 185:** Issues 2-3, Pages 1131-1139.

47. Soylak, M., Unsal, Y.E., 2010. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk, **Food and Chemical Toxicology, 48:** Issue 6, Pages 1511-1515.

48. Shamspur, T., Mostafavi, A., 2009. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II), **Journal of Hazardous Materials, 168:** Issues 2-3, Pages 1548-1553.

49. Tuzen, M., Soylak, M., Saygı, K.O., Usta, C., 2008. Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions, **Bioresource Technology, 99:** Issue 6, Pages 1563-1570.

50. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., 2007. Effect of dimensions of dimensions of multiwalled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters, **Analytica Chimica Acta, 604:** Issue 2, Pages 119-126.

51. Terem, H.N., 1984. Anorganik Sinai Kimya, Okan Yayıncılık, s.337-350.

52. Öztürk, M., Ünser, E., 1997. V. Halk Sağlığı Günleri, Beslenme Sorunları ve Yasal Durum Bildiri Özet Kitabı., Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi, s.85,86, Isparta.

53. Kavas, A., 2000. Sağlıklı Yaşam İçin Doğru Beslenme, Literatür Yayınları, s. 160-163.

54. http://www.pansalt.net.

55. Engquist, A., 1990. Sıvılar, Elektrolitler, Beslenme, Nobel Tıp Kitabevi, s.52-58, İstanbul.

56. Dünya Sağlık Örgütü, 1997. Hastalıkların Diyet, Beslenme ve Kronik Önlenmesi, Geneve, Erciyes Üniversitesi Basım Evi, s.115-117, Kayseri.

57. Sencer, E., 1983. Beslenme ve Diyet, İstanbul Tıp Fakültesi, Vakfı-Bayda Yayını, s.87-92.

58. Walsh, A., 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis,

Spectrochimica Acta, 7: 108-117.

59. Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.

60. Alkemade, C.T.J. ve Milatz, J.M.W., 1955. Double beam method of spectral selection with flames, **Journal of Applied Sciences Research, B, 4:** 288-289.

61. Prichard, E., MacKay M. ve Points, J., 1996. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

62. Van Loon, J.C., 1980. Analytical Atomic Absorption Spectroscopy, London.

63. Alkemade, C.Th.J., Hoomayers, H.P. and Lijinse, P.L., Vierbergen, T.J.M.J., 1972. Emission noise spectrum in a premixed H2-O2-N2 flame, **Spectrochimica Acta, 27B:** 149-152.

64. Alkemade, C.Th.J. And Milatz, J.M.V., 1955. Double-beam method of spectral selection with flames **Journal of Optical Society America, 45**(7): 583-584.

65. Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry, VCH Verlag, Weinheim, Germany.

66. Lajunen, L.H.J., 1992. Spectrochemical Analysis by Atomik Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, p.1, 55, 72-116, British.

67. Ebdon, L., 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, Paston Press, p. 66, 107-109, Norwich.

68. Gündüz, T., 1990. İnstrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.

69. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

70. Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L. ve Radziuk, B., 1997. Use of a segmented array charge coupled device detector for continium source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12:** 617-627.

71. Harnly, J.M., 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continium source with a charge coupled array dedectororbances, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14:** 137-146.

72. Schuetz, M., 1997. Investigations Into The Effect Of The Correction For Background Absorption In Continium Souce Atomic Absorption, Ph. D.Thesis, technical University of Berlin, Germany.

73. Skoog, D.A., Holler F.J., Nieman, T.A. 1996. Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders Philadephia. Ceviri: Enstrumental Analiz İlkeleri, Ceviri Ed, Kılıc, E., Koseoğlu, F., ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.

74. Çalışır, F., 2008. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Çeşitli Yöntemlerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

75. Leermakers, P.A., Hoffman, W.A., 1958. Chelates of violuric acid, **Journal of The American Chemical Society, 80**(21), pp 5663-5667.

76. Tamaki, K., Okabe, N., 1996. Redetermination of a copper(II) complex of violuric acid, **Acta Crystallographica, 52**(C): 1125-1127.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: İpek MURAT
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 8 Eylül 1983, İzmir
Medeni Durumu: Evli
Tel: +90 506 414 63 96
email: ipekmuratt@hotmail.com
Yazışma Adresi: Küçük Mustafa Mah., Çoban Sok., Oğuz Apt., 9/10, 38050 Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	KTÜ F.E.F. Kimya	2007
Lise	Aliağa Çok Programlı Lisesi, İzmir	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2009- 2010	Parteks Tekstil ve Kağıt San. Tic. Ltd. Şti.	Kimyager
2008–2009	Lider Un Mamülleri	Sorumlu Yönetici

YABANCI DİL

İngilizce