

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

**ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE FI-AAS İLE ZENGİNLEŞTİRME
SONRASI BAKIR, GÜMÜŞ VE PALLADYUM'UN
TAYİNLERİ**

**Hazırlayan
Tülin ÇETİN**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

Doktora Tezi

**Şubat 2014
KAYSERİ**

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

**ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE FI-AAS İLE ZENGİNLEŞTİRME
SONRASI BAKIR, GÜMÜŞ VE PALLADYUM’UN
TAYİNLERİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Tülin ÇETİN**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBD-10-3110 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2014
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.

Tülin ÇETİN



YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Çeşitli Örneklerde FI-AAS ile Zenginleştirme Sonrası Bakır, Gümüş ve Palladyum’un Tayinleri” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Tülin ÇETİN

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN danışmanlığında **Tülin ÇETİN** tarafından hazırlanan “Çeşitli Örneklerde FI-AAS ile Zenginleştirme Sonrası Bakır, Gümüş ve Palladyum’un Tayinleri ” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

10 /02 / 2014

JÜRİ:

Danışman : Prof Dr. Ahmet ÜLGEN

.....

Üye : Prof. Dr. Bekir SALİH

.....

Üye : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

.....

Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

.....

Üye : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 18/02/2014 tarih ve 2014/09-10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18/02/2014

Prof. Dr. Kazım KEŞLIOĞLU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Kimya Anabilim Dalı'nda lisansüstü öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen, farklı bakış açıları, teknik bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen, yüksek tecrübe ve bilgileriyle beni her konuda yönlendiren, sonsuz anlayış sahibi tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmayı hazırlarken yaptığım çalışmaların her safhasında bilgi, düşünce ve deneyimleriyle beni yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alarak değerli görüşlerini benimle paylaşan ve tez çalışmalarına olumlu katkılarda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Lisansüstü öğrenimim boyunca bana her konuda yardımcı olan, öneri ve yorumları ile çalışmalarına katkı sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Uğur ŞAHİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN'a, deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan Öğretim Görevlisi Dr. Serkan ŞAHAN'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bugünkü birikimlerimin oluşmasında maddi ve manevi katkılarından dolayı annem Sevim ALTUNBEĞ ve babam Kerametdin ALTUNBEĞ'e çok teşekkür ederim. Son olarak; lisansüstü öğrenimim boyunca özverili, destekleyici ve teşvik edici tavırlarından dolayı eşim İskender ÇETİN'e, oğlum Onur ÇETİN'e ve küçük kızım Tuğçe Nur ÇETİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tülin ÇETİN

Kayseri, Şubat, 2014

ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE FI-AAS İLE ZENGİNLEŞTİRME SONRASI BAKIR, GÜMÜŞ VE PALLADYUM'UN TAYİNLERİ

Tülin ÇETİN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Şubat 2014

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

ÖZET

Bu çalışmanın ilk uygulamasında çeşitli su örneklerinde bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde Cu (II) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi için CAS (Kromo Azurol S) ile doyurulmuş Amberlite XAD- 1180 reçinesi kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiştir. Girişim yapan türlerin etkisi incelenmiş ve doğruluk testi TMDA 54.4 Göl Suyu sertifikalı referans maddesi ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem çeşitli su örneklerinde bakır tayini için kullanılmıştır. İkinci uygulamada ise şişe suyu, anot çamuru ve krem örneklerinde Ag (I) iyonlarının tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Bunun için sürekli sistemde kullanılmak üzere yeni bir şelat yapıcı reçine (Poli(N-N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiş ve girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Sertifikalı referans madde olarak TMDA 70 Göl suyu kullanılmıştır. Son uygulamada Pd (II) iyonlarının sürekli sistem ile çeşitli örneklerde analizi gerçekleştirilmiştir. Sistemde Pd (II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla aynı reçine kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiş ve girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Geliştirilen yöntem şişe suyu ve katalitik konvertör örneklerinde sürekli palladyum tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akışa Enjeksiyonlu Analiz, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Ayırma/Zenginleştirme, Bakır, Gümüş, Palladyum

DETERMINATIONS OF COPPER, SILVER AND PALLADIUM IN VARIOUS SAMPLES WITH FI-AAS AFTER PRECONCENTRATION

Tülin ÇETİN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, February 2014

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

ABSTRACT

In the first application of this study, a new flow injection analyse system was built up for flame atomic absorption spectrometric determination of copper in various water samples. Amberlite XAD-1180 resin impregnated with CAS was used for separation/preconcentration of Cu(II) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized. The effects of interferents were investigated. The accuracy test was achieved with TMDA-54.4 Lake Water certified reference material. The developed method was used for the determination of copper in various water samples. In the second one, a new flow injection analyse system was built up for the determination of Ag(I) ions in bottled water, pharmaceutical cream and anode slime samples. For this reason, a new chaleting resin (Poli(N-N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-co-divinilbenzen-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) was synthesized and characterized. The system variables and analytical parameters of the method were optimized and the effects of interferents were investigated. TMDA-70 Lake water was used for the analyse as certified reference material. In the last one, it was performed the determination of Pd(II) ions in various samples by the on-line method. The same resin was used for preconcentration of Pd(II) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized and the effects of interferents were investigated. The developed method was successfully applied to the on-line determination of palladium in bottled water and catalytic converter samples.

Keywords: Flow Injection Analysis, Atomic Absorption Spectrometer, Separation/Preconcentration, Copper, Silver, Palladium

İÇİNDEKİLER

ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE FI-AAS İLE ZENGİNLEŞTİRME SONRASI BAKIR, GÜMÜŞ VE PALLADYUM'UN TAYİNLERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMA VE SİMGELER.....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
 GİRİŞ	 1

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

1.1. Eser Elementler	4
1.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....	5
1.2.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	6
1.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	6
1.2.3. Elektrolitik Biriktirme ile Zenginleştirme	7
1.2.4. Uçurma İle Zenginleştirme	7
1.2.5. İyon Değiştirme İle Zenginleştirme	7
1.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu	8
1.2.6.1. Çalkalama Tekniği.....	11

1.2.6.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği	11
1.2.6.3. Kolon Tekniği	11
1.3. Amberlit XAD Reçineleri	13
1.4. Analit Elementlerinin Önemi ve Yapılan Sürekli Sistem Çalışmaları.....	15
1.4.1 Bakır	15
1.4.2. Gümüş	18
1.4.3. Palladyum	20

2. BÖLÜM

ANALİZDE KULLANILAN TEKNİKLER

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	22
2.1.1. Işık Kaynakları.....	23
2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları	24
2.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	25
2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	25
2.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları.....	25
2.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	26
2.1.2. Atomlaştırıcılar	26
2.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	26
2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	27
2.1.3. Monokromatör	30
2.1.4. Alıcı.....	30
2.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	30
2.2.1. Duyarlık	30
2.2.2. Doğruluk	31
2.2.3. Kesinlik	31
2.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL).....	31
2.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)	31

2.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini	31
2.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	32
2.3.2. Standart Ekleme Yöntemi	32
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler ve Engellenmesi	33
2.4.1. Kimyasal Girişimler	33
2.4.2. Fiziksel Girişimler	34
2.4.3. İyonlaşma Girişimi	34
2.4.4. Spektral Girişimler	34
2.4.5. Zemin Girişimi	35
2.4.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri	35
2.5. Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri	36
2.5.1. Akışa Enjeksiyonun Tanımı	36
2.5.2. Günümüz Akış Enjeksiyon Sistemleri	37
2.5.3. Akışa Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları	38

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Analizde Kullanılan Aletler	42
3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)	42
3.1.2. Akış Enjeksiyon Sistemi	42
3.1.3. pH metre	45
3.2. Analizde Kullanılan Reaktifler	46
3.3. Akışa Enjeksiyonlu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Metal	
Tayinleri İçin Geliştirilen Yöntem	50
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle On-	
Line Bakır Tayini	51
3.4.1. Doyurulmuş (Impregne) Reçinenin Hazırlanması	52
3.4.2. pH Etkisi	52

3.4.3. Elüent Cinsinin ve Derişiminin Belirlenmesi	53
3.4.4. Örnek Akış Hızının Etkisi	54
3.4.5. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	54
3.4.6. Elüsyon Süresinin Etkisi.....	55
3.4.7. Reçine Miktarının Etkisi	56
3.4.8. Analit Derişiminin Etkisi.....	56
3.4.9. Matriks Etkisinin İncelenmesi	57
3.4.10. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	58
3.4.11. Sertifikalı Referans Madde Analizi	59
3.4.12. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	60
3.5. Şelat Yapıcı Reçine ve On-line Katı Faz Ekstraksiyonu /Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Çeşitli Örneklerde Gümüş Tayini.....	61
3.5.1. Reçinenin Hazırlanması	61
3.5.2. pH Etkisi	61
3.5.3. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi.....	62
3.5.4. Elüsyon Süresi	62
3.5.5. Örnek ve Elüent Akış Hızı	63
3.5.6. Matriks Etkisinin İncelenmesi	65
3.5.7. Analit Derişiminin Etkisi.....	65
3.5.8.Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	67
3.5.9.Sertifikalı Referans Madde Analizi	68
3.5.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	69
3.6. Şelat Yapıcı Reçine ve On-line Katı Faz Ekstraksiyonu /Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Çeşitli Örneklerde Palladyum Tayini.....	70
3.6.1 pH Etkisi	71
3.6.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi.....	71
3.6.3. Elüsyon Süresinin Etkisi.....	72
3.6.4. Örnek Akış Hızı ve Elüent Akış Hızının Etkisi	73

3.6.5. Matriks Etkisinin İncelenmesi	74
3.6.6. Analit Derişiminin Etkisi.....	76
3.6.7. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	77
3.6.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	78

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ.....	100

KISALTMA ve SİMGELER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
APMS	: 2-Akrilamido-2-metil-1 propan sülfonik asit
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CAS	: Kromo Azurol S
DPMAAm	: N,N'-dipropiyonitril metakrilamit
DVB	: Divinilbenzen
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FIA	: Akışa Enjeksiyonlu Analiz
FI-FAAS	: Akışa Enjeksiyonlu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
g	: gram
GS	: Gözlenebilme Sınırı
L	: litre
mg	: miligram
mL	: mililitre
mmol	: milimol
PP	: Peristaltik Pompa
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
µg	: mikrogram
µL	: mikrolitre

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Amberlite XAD-1180 reçinesinin özgün özellikleri.....	14
Tablo 2.1. Alev türleri.....	27
Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	42
Tablo 3.2. Cu (II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	58
Tablo 3.3. Yöntemin analitik parametreleri	59
Tablo 3.4. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları.....	59
Tablo 3.5. Çeşitli su numunelerinde Cu (II) analiz sonuçları	60
Tablo 3.6. Ag (I) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	64
Tablo 3.7. Yöntemin analitik parametreleri	66
Tablo 3.8. Sertifikalı referans madde içeriğindeki Ag (I) analiz sonucu.....	68
Tablo 3.9. Çeşitli örneklerde Ag (I) analiz sonuçları.....	70
Tablo 3.10. Pd (II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	75
Tablo 3.11. Maskeleyici kullanıldığında Pd (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi	76
Tablo 3.12. Yöntemin analitik parametreleri	78
Tablo 3.13. Çeşitli örneklerde Pd (II) analiz sonuçları	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları.....	12
Şekil 1.2. Amberlite XAD-1180'in kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.1. AAS'nin blok şeması	24
Şekil 2.2. Oyuk katot lambası	24
Şekil 2.3. Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	28
Şekil 2.4. Günümüz akış enjeksiyon sistemi.....	37
Şekil 2.5. Akışa enjeksiyon sistemlerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	38
Şekil 2.6. Akışa enjeksiyonlu analiz blok diyagram	39
Şekil 2.7. Peristaltik pompa	39
Şekil 3.1. FI-FAAS sistemi	43
Şekil 3.2. Sistemin akış diyagramı.....	43
Şekil 3.3. FIA düzeneğinin zamanlama diyagramı	44
Şekil 3.4. Akış enjeksiyon sistemin blok diyagramı.....	44
Şekil 3.5. Kromo Azurol S yapısı	48
Şekil 3.6. Sentezlenmiş polimerik reçinenin yapısı	49
Şekil 3.7. DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesinin FTIR spektrumu	50
Şekil 3.8. FI-FAAS sisteminin şematik diyagramı	51
Şekil 3.9. pH'ın analit sinyalleri üzerine etkisi.....	53
Şekil 3.10. Elüent cinsinin ve derişiminin bakır sinyallerine etkisi.....	53
Şekil 3.11. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi.....	54
Şekil 3.12. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi	55
Şekil 3.13. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi.....	55
Şekil 3.14. Reçine miktarının analit sinyallerine etkisi.....	56
Şekil 3.15. Bakır derişiminin sinyallere etkisi	56
Şekil 3.16. 0.1-1 mg L ⁻¹ Cu (II) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi	57
Şekil 3.17. Ag (I) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'ın etkisi	61
Şekil 3.18. Ag (I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent cinsi ve derişiminin etkisi...62	
Şekil 3.19. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi.....	62

Şekil 3.20. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi.....	63
Şekil 3.21. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi	63
Şekil 3.22. Gümüş derişiminin sinyallere etkisi	65
Şekil 3.23. 0.05-3 mg L ⁻¹ Ag (I) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	65
Şekil 3.24. SRM içeriğindeki gümüş sinyaline ait pik.....	68
Şekil 3.25. Pd (II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'ın etkisi.....	71
Şekil 3.26. Pd (II) iyonlarının geri kazanılmasında elüent derişimi ve cinsinin etkisi ...	72
Şekil 3.27. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi.....	72
Şekil 3.28. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi.....	73
Şekil 3.29. Elüent akış hızının analit sinyallerine etkisi	74
Şekil 3.30. Palladyum derişiminin sinyallere etkisi	76
Şekil 3.31. 0.1-1 mg L ⁻¹ Pd (II) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	77
Şekil 3.32. Katalitik konvertörde palladyum sinyaline ait pik.....	79
Şekil 3.33. Katalitik konvertörde ortama 0.1 mg L ⁻¹ Pd (II) eklendiğinde okunan sinyale ait pik	80

GİRİŞ

Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerde mg/ L ve µg/ L derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir. Eser analiz, daha geniş anlamda kullanılmakta olup, eser düzeydeki organik ve inorganik bileşiklerin tayinlerini kapsayan analitik kimyanın en önemli ve en geniş araştırma alanlarından biridir. Bu tayinlerdeki güçlükler analitik kimyacılar için önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Diğer taraftan kimya yanında çevre, biyoloji, ziraat, gıda, farmokoloji, metalurji, tıp ve elektronik gibi değişik alanların ilgilendiğı madde ve malzemelerdeki eser bileşenlerin önemi anlaşıldıkça, eser analize olan ilgi de hızla artmaktadır. Özellikle canlıların hayatlarını devam ettirebilmeleri için önemli unsurlardan olan su, toprak, hava gibi çevresel örnekler ile kozmetik ve otomotiv sanayine yönelik eser türlerin analizi analitik kimyacıların en önemli araştırma konularındandır.

Eser elementlerin tayini yaygın olarak, spektroskopik ve elektroanalitik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik teknikler içinde en çok alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) kullanılmaktadır. Genelde alevli AAS ile uygun matrikslerde mg/ L'lik derişim düzeyindeki eser element tayinleri doğrudan yapılabilir. Ancak katı örneklerin çözülmesinde kullanılan asitleri de içeren yüksek matriks bileşenleri, sulu ortamda hazırlanan kalibrasyon standartlarının kullanıldığı yöntemlerde tayinlerin doğruluğunu bozar. Elektrotermal atomlaştırıcılı AAS'de birçok element için bu derişim µg/L düzeyine düşmektedir. Ancak elektrotermal atomlaştırıcılı AAS'de matriks etkileri, eser element tayinininde alevli AAS'ye göre daha büyük problem oluşturur. Bu nedenle, µg/L düzeyindeki elementlerin tayini, hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcılı AAS'de sırasıyla düşük derişim ve matriks etkileri sebebiyle çoğu zaman mümkün değildir. Bu problemleri önlemek için, eser element analizinde tayin öncesi bir ayırma-zenginleştirme işleminin uygulanması zorunludur. Ayırma işlemleri sayesinde, eser elementler bulunduğu ortamdan izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam

içerisine alınır. Zenginleştirme işlemleri ile de, eser element derişimi artırılarak aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir. Yeni zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi ya da mevcut olanların modifiye edilmesi, kimyanın önemli araştırma konularından biridir. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, elektrobiriktirme, iyon değiştirme önemli uygulama alanlarına sahiptir [1,2] .

Katı faz ekstraksiyonu basitliği, otomasyona uygulanabilir ve düşük maliyetli olması, yüksek deriştirme faktörü elde edilebilmesi ve çok çeşitli adsorbanlar ile çalışılabilir olma özelliğinden dolayı diğer zenginleştirme yöntemlerine göre daha çok tercih edilmektedir [3]. Bu yöntemde, bir kolon içerisinde sabit faz olarak kullanılan katı fazın üzerinden örnek geçirilerek, kolon dolgu maddesi üzerinde tutunması sağlanır. Katı tanecikler tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir çözücünün kolondan geçirilmesi ile elüe edilerek alınır. Bu amaçla çoğu organik maddeler, aseton, asetonitril ve metanol gibi organik çözücülerin çok küçük hacmi ile kolondan elüe edilebilirler. Maddelerin tamamını elüe etmek için gerekli olan çözücü hacmi, orijinal örnek hacminden çok daha küçüktür.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, kesikli ve sürekli uygulanabilmektedir. Bunlardan ikincisi diğerine göre daha yenidir. Sürekli sistem uygulamaları akışa enjeksiyon sistemi içinde kullanılmaktadır. Akışa enjeksiyonlu analiz sistemleri, analizlerde laboratuvar maliyetlerini düşürmesi, analiz için gerekli olan zamanı ve madde sarfiyatını oldukça azaltması, hızlı olması ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin diğer yöntemlere göre daha yüksek olması gibi avantajlara sahip olduğundan son yıllarda hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir [4]. Akışa enjeksiyon ile yapılan işlemler kapalı olduğundan kontaminasyon riski de en aza indirgenmektedir.

Atomik spektrometri ile birleştirilmiş sürekli akışa enjeksiyonlu zenginleştirme yöntemleri yukarıda sözü geçen avantajlardan dolayı son yıllarda eser element tayinlerinde sıkça kullanılmaktadır. Akışa enjeksiyonlu (FI) zenginleştirme yöntemleri çoğunlukla katı bir adsorban ya da şelat yapıcı reçine dolgulu bir mini kolonun kullanımı esasına dayanmaktadır [5,6,7]. Sürekli katı faz ekstraksiyonu ile eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan durgun fazlara C18 [8], iyon değiştirici reçineler [9,10], aktif karbon [11], Amberlite XAD-2 [1,12], Amberlite XAD-4 [13],

PTFE [14], Chromosorb 102 [15], yüzey aktif madde kaplı alümina [16], sentetik zeolitler [17] örnek verilebilir.

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan akışa enjeksiyon sistem bölümümüzün araştırma laboratuvarında dizayn edilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisine adapte edilmiştir. Çalışmanın birinci kısmında %1' lik CAS ile doyurulmuş Amberlite XAD- 1180 reçinesi adsorban olarak kullanılmış ve Cu (II) tayini için yöntem optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimum parametreler belirlendikten sonra geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmış ve yöntemin doğruluğunu teyit etmek için standart referans madde çalışması yapılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise hem adsorban hem de şelat yapıcı özelliği olan yeni bir reçine sentezlenmiş, geliştirilen akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile şelat yapıcı reçinede palladyum ve gümüşün zenginleştirilmesi ve tayini amaçlanmıştır. Bu amaçla her iki metal iyonunun tayini için yöntem optimizasyon çalışmaları yapılmış ve optimum şartlar altında geliştirilen yöntem çeşitli örneklere uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu için standart referans madde çalışması da gerçekleştirilmiştir.

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

1.1. Eser Elementler

Eser elementler, bulundukları ortamda ana bileşen yanında mg/L veya µg/L düzeyinde çok küçük derişimdeki elementlerdir. Eser elementler düşük derişimlerine rağmen, birçok alanda çok önemli rol oynamaktadır. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su, toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini giderek arttırmaktadır. Bu sebeple elektronikten ziraat alanına kadar pek çok değişik alanda eserlerin etkileri araştırılmaktadır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir [18].

Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. çeşitli ortamlarda bulunan eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyalin alınabilmesi ve eser elementlerin konsantrasyonlarının da belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser element tayinlerine olumsuz etki yaparak, farklı büyüklükte analitiksel sinyallerin oluşmasına neden olurlar. Bunun sonucu olarak da yeterince duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz. Eser element derişiminin tayininde çoğu zaman bozucu etki yapan elementi, matriks ortamından kurtarıp başka bir ortama almak uygun olmayabilir. Çünkü eser derişiminin tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Aksi halde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez [19].

Eser elementlerin modern spektroskopik aletlerle doğrudan tayini genelde zordur. Bu sınırlamalar sadece düşük duyarlılıktan değil, aynı zamanda analitin içinde bulunduğu

matriks etkisi ile de alakalıdır. Bu nedenle, eser metallerin öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, büyük miktardaki bileşenden oluşan matriks içinde çok küçük derişimde bulunan eser elementler, orijinal fazdan ayrılarak daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir faz içine alınırlar. Böylece eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içine alınmakta ve dolayısıyla deriştirilmektedir.

1.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizlerinde yukarıda belirtilen problemleri gidermek için zenginleştirme denilen ön deriştirme işlemleri geliştirilmiştir. Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, eser elementin derişimi artırıldığından yöntemin tayin kapasitesi artar. Matriksten gelebilecek girişimler azaltılarak yöntemin duyarlılığı arttırılır. Numunenin homojen olmayışından dolayı gelebilecek hatalar önlenerek, standart ile numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır. Metaller bozucu ortamdan daha uygun bir ortama alındığından dolayı girişimler azaltılır.

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

$$\% R = (Q / Q_0) \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada %99 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$F_{T/M} = [(C_T / C_M) / (Q_T / Q_M)]$$

Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriks miktarı.

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

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü.

Eser element analizi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bazıları ekstraksiyon, birlikte çöktürme, uçurma, iyon değiştirme ve elektroliz ile zenginleştirmedir.

1.2.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon (özütme) bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür.

Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, şelat sistemleri kararlılıkları ve grup reaktifi özelliklerinden dolayı tercih edilir. Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu faza bırakılır. Çoğunlukla birinci uygulama tercih edilmektedir. Ekstraksiyon yöntemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi yan değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

1.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme metodlarının elementlerin ayrılmasında kullanımı, sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metodları genelde eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılmaktadır [20].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin kantitatif ayrılmasında, kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenen eser elementler çökelek üzerinden adsorplanır. Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser

metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de değiştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50- 200 ml örnek için 2- 3 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği ile analitlerin tayini yapılır.

1.2.3. Elektrolitik Biriktirme ile Zenginleştirme

Eser metallerin elektrolizle bir elektrod üzerinde toplanıp, daha sonra küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Uygun şartlar sağlanarak eser metallerin çalışma elektrodu üzerinde birikmeleri sağlanır. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrodun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrodu olarak civa elektrodu, platin elektrodu kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrotlarda kullanılmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra anodik sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

1.2.4. Uçurma İle Zenginleştirme

Uçurma ile zenginleştirme işlemi, uçuculuğu çok yüksek olan bazı elementler için uygulanmaktadır. Matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekir. Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılmaktadır. Ya matriks eser elementten uçurularak, ya da eser element matriksten uçurularak ayrılır. Prensipte hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Örneğin, AAS’de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanan tekniktir.

Uçuculukları yüksek olan arsenik, selenyum, tellür, antimon hidrürlerine dönüştürülerek tayin edilirler. İnorganik eser analizlerinde metallerin uçurma ile zenginleştirme teknikleri çok yaygın olarak kullanılmamaktadır [19].

1.2.5. İyon Değiştirme İle Zenginleştirme

İyon değiştirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin

seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir.

İyon değiştirme tekniği kullanılarak yapılan zenginleştirme işleminde genelde iyon değiştirici reçine kolona yerleştirilir. Eser elementleri içeren çözelti kolondan geçirilerek, metal iyonlarının kolonda tutunması sağlanır. Çözelti içinde bulunan iyonlar temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirir. Reçinedeki metaller elüe edilerek eser elementler tayin edilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

1.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu

Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi hassas ve seçici tekniklere rağmen, numunelerde eser elementlerin düşük konsantrasyonlarda bulunmalarından dolayı tayin edilmeden önce zenginleştirilmesi gerekir. Sıvı- sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarını zenginleştirmek veya matriksleri ayırmak için kullanılan klasik bir metottur. Sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamaları, fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları barındırmaktadır. Ayrıca bu uygulamada çözücünün yeterince uzaklaştırılamaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlarda olabilmektedir. Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili ilk deneysel çalışmalar 50 yıl önce başlamıştır. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif uygulamalar 1970'lerin ortalarında başlamıştır ve katı faz ekstraksiyonu günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır [21].

Kimyasal analizi yapılacak olan plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle kompleks matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi çok önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır. İşte bu sebeple çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyon (özütleme) metodu en çok tercih edilen zenginleştirme metodlarından biridir.

Katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction), basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili çoklu element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir. Bunlar:

1- Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun elüentün küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.

2- Katı faz özütlemeye elüent olarak sıvı organik çözücünün çok küçük miktarı kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Su kaynakları, organik çözücüler ve havaya yayılan organik buharlar ile kirlenir. Ayrıca katı faz özütlemenin en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

3- Katı faz özütleme yönteminin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye zenginleştirme faktörü 1000 olabilmektedir.

4- Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözültiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle meydana gelir. Derişimin yüzeyde artış durumu söz konusu ise pozitif adsorpsiyon, azalışı söz konusuysa negatif adsorpsiyon oluşur. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanan madde, adsorplayan maddeye de adsorban veya adsorplayıcı madde denir.

Katı faz özütleme metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile adsorban maddedeki etkin grupların etkileşimine dayanmaktadır. Analizi yapılacak madde molekülleri adsorban maddedeki etkin gruba

iyonik, hidrojen, dipol-dipol ve van der waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde analit iyonları, matrikste girişim yapabilecek istenmeyen bileşenlerinden ayrılmış olur [19].

Katı faz ekstraksiyonu tekniğinde katı faz olarak adsorplama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Adsorplama kapasitesi yüksek olan doğal katılara örnek olarak kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Yapay katılar arasında ise aktif kömürler, silikajeller, metal oksitleri veya tuzları ve özel polimerler sayılabilir. Adsorban maddeler polar (alumina, silikajel, cam, zeolitler vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik, garfit vb.) karakterli olabilir. Bu özellikler adsorplamada etkindir. Diğer bir faktör adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelerin uğradıkları ön işlemlere bağlı olarak da değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektrik yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları, adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri diğer önemli faktörlerdir. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex- 100, C18 bağlı silikajel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir. Şelatlaştırıcı içermeyen iyon değiştiricilerin seçimliliği çok azdır. Şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerde seçimlilik fazla olmasına karşılık kapasiteleri düşüktür.

Kolon işlemlerinde yukarıda değinilen iyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılabilirdiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleye ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır [22,23]. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı Amberlite XAD serisi reçinelerdir. Katı faz ekstraksiyon yönteminde yaygın kullanılan Amberlite XAD serisi reçineleriyle laboratuvarımızda çok sayıda çalışma yapılmış olup, bu

çalışmalarda genelde uygun pH' da analitin inorganik ve organik kompleksi oluşturularak Amberlite XAD reçinesini ile dolgulu kolonda elementlerin tutunması sağlanmıştır [24,25].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği ve kolon tekniği olmak üzere üç şekilde uygulanır.

1.2.6.1. alkalama Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre birlikte alkalanırlar. alkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözelti analizine uygun tekniklerle tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Dağılma katsayısı büyük elementlerin zenginleştirilmesinde bu uygulama faydalıdır.

1.2.6.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği

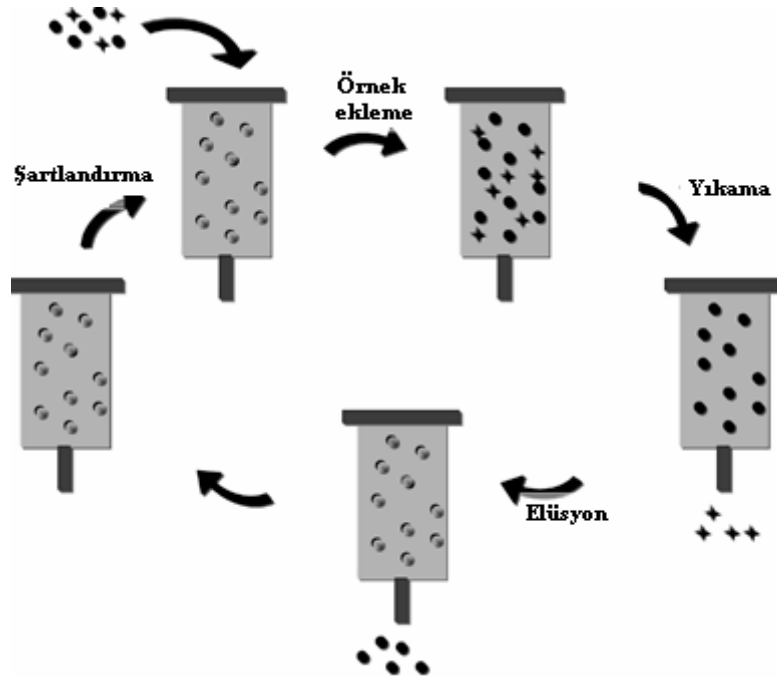
Bu uygulamada analit çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun elüent ile alınır ve tayin edilir. Büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanır. Katı faz özütleme yöntemi için kullanılan membranlar 25- 47 mm iç çapında, çok küçük tanecik boyutlu (8 μm) adsorbanların %90'nını içeren 0.5 mm kalınlıktadır. 47 mm membran disk yaklaşık 500 mg adsorbanı içerir ve aynı miktar adsorban içeren kolonlardaki gibi standart bileşikler için benzer toplama etkinliğine sahiptir.

1.2.6.3. Kolon Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. 35 mg- 5 g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100- 500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. rnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Normalde rnek hacmi 2 L'den daha azdır. Fakat analitin elyonu için gereken çözeltinin küçük hacminden dolayı 1000 kata varan

zenginleştirme faktörleri kolaylıkla elde edilebilir. Klinik örnekler için (idrar hariç) genelde küçük örnek hacimleri elde edilebilir ve bu yüzden zenginleştirme faktörü çok daha küçüktür.

Katı faz ekstraksiyon yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır [26- 29]. Hangi teknik kullanılırsa kullanılsın katı faz ekstraksiyon yöntemi dört işlem basamağını içerir. Adsorplayıcı fazdan örnek geçirilmeden önce, pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (kör çözelti) 5- 10 mL'sinin geçirilmesiyle şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması, kromatogramda girişim piklerinin görülmesi ve analitin zayıf alıkonmasıyla sonuçlanır. Daha sonra analiti içeren örnek çözeltisinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamak olarak matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için zayıf bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Son basamakta analitler, analiti desorbe etmek için yeterli güçte, küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile elüe edilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir:

- **Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme:** Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay reçineler de olabilir [30].

- **İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme:** Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin selatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur [31,32]. Adsorban yüzeyi ile selatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yani şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal ya da analit çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun elüsyon yapılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir.

- **İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme:** İmmobilizasyon prosesi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır [33,34].

- **İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme:** Bu yöntemde ise polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbanı oluşturulur. Bu adsorban uygun bir elüentle işleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir. Böylece adsorban üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür [35].

1.3. Amberlit XAD Reçineleri

Organik esaslı sentetik amberlit reçineleri elde edilişleri ve kullanılışları bakımından, iyon değiştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında Amberlit C6- 400, IRA- 900, IRC- 718 gibi reçineler sayılabilir.

Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD -2, -4, -7, 8, -11, -16 ve -1180 v.b gibi polimerik reçineler sayılabilir.

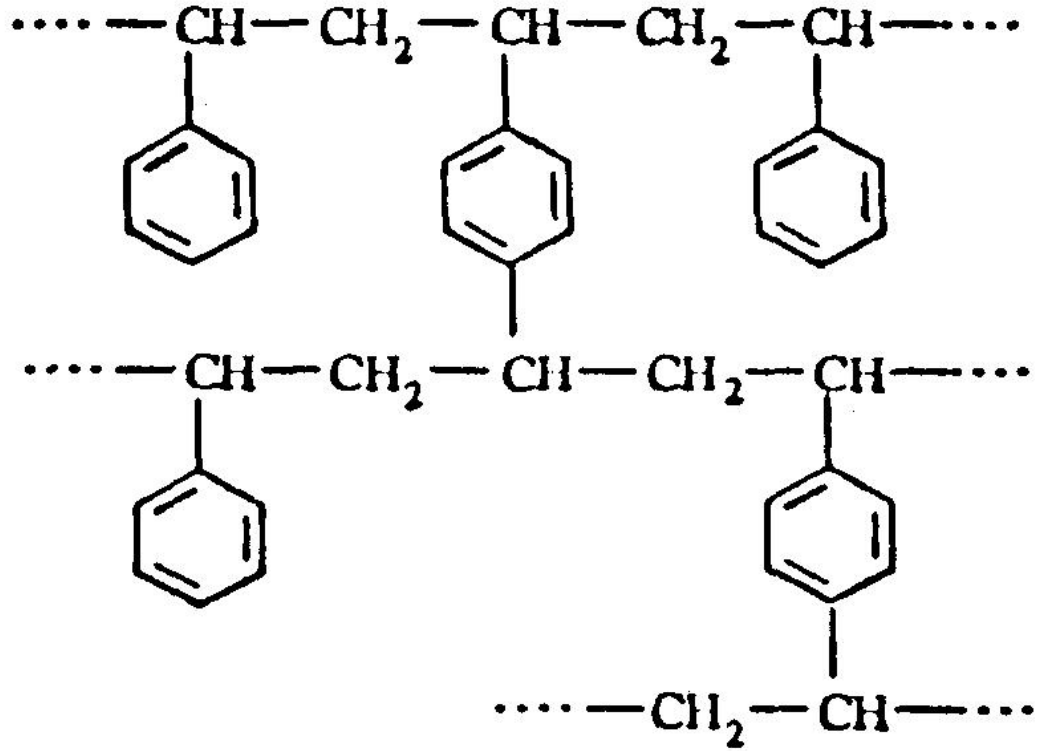
Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilir. Ayrıca elüent olarak, organik maddelerin yanı sıra asidik veya bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır [28].

Bu çalışmada kullanılan Amberlit XAD- 1180 beyaz tanecikli bir polimerik adsorbandır. XAD- 1180 hidrofobik, non iyonik ve çapraz bağlı bir polimerdir. Geniş yüzey alanı ve aromatik bir yapısı vardır. Şekil 1.2. deki yapıya sahip Amberlit XAD- 1180 reçinesi mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir.

Amberlit XAD- 1180 reçinesi yenilenebilir ve polar çözücülerden hidrofobik moleküllerin adsorblanmasında tekrar tekrar kullanılabilir. Polar çözücülerden ve sulu çözeltilerden büyük organik moleküllerin pek çoğunun ayrılması için Amberlit XAD- 1180 reçinesi kullanılabilir. Amberlit XAD- 1180 reçinesinin bazı özellikleri Tablo1.1. de verilmiştir.

Tablo 1.1. Amberlite XAD-1180 reçinesinin özgün özellikleri

Yapısı	: Çapraz bağlı aromatik polimer
Fiziksel formu	: Yarı saydam beyaz tanecikler
Spesifik yüzey alanı	: 500 m ² / g
Nem tutma kapasitesi	: % 61-67
Ortalama boyu	: 0.350-0.600 mm
İnce tanecik içeriği	: <0.250 , 5.0 % max.
Kaba tanecik içeriği	: >0.850 , 10.0 % max.
Maksimum sıcaklık limiti	: 150 ° C
pH aralığı	: 0-14



Şekil 1.2. Amberlit XAD- 1180' in kimyasal yapısı

1.4. Analit Elementlerinin Önemi ve Yapılan Sürekli Sistem Çalışmaları

1.4.1 Bakır

Bakır, atom numarası 29 ve atom kütlesi 63,546 olan metalik kahverengi görünümünde bir elementtir. Periyodik cetvelde d grubu geçiş metallerindendir. +1 ve +2 değerlikli bileşikler oluşturur. Bakır tuzları genellikle mavi renklidirler.

Kıymetli metallerden olan bakır elektrik ileten teller, borular ve para yapımında, elektronik cihazlarda, fotoğrafçılıkta ve kuyumculukta kullanılmaktadır. Bakır dayanıklı ve korozyona çok dirençli olması nedeniyle yüzyıllardır para basımında kullanılmıştır. Elektriği iyi ilettiği için elektronik endüstrisinde büyük önem kazanmıştır [18].

Bakır vücut için gerekli bir mineraldir. Çok az miktarda bakır yaşam için gereklidir. Fakat fazlası, özellikle bitki ve hayvanlar için toksiktir. Bakır sadece canlı memeliler için değil aynı zamanda bitkiler ve küçük oluşumlu organizmalar için de hayati bir elementtir [16].

Pestisit olarak kullanılan bakır bileşiklerinden bazıları bazik asetat, karbonat, klorür, hidroksit ve sülfattır. Ticari bakımdan en önemli bakır bileşiği $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tır. CuSO_4 , tarımsal amaçlı kullanımlarından başka pillerde, elektrolizle kaplamacılıkta, diğer bakır bileşiklerinin eldesinde ve çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılır.

Shabani ve arkadaşları, FAAS ile kombine edilmiş on-line katı faz ekstraksiyon yöntemiyle bakır ve kadmiyumu tayin etmişlerdir. Metot sodyumdodesilsülfat (SDS) ve 1,10- fenantrolin ile modifiye edilmiş yüzey aktif madde kaplı alumina dolgulu bir mini kolonda bakır ve kadmiyumun tutunması ve etanol ile elüsyonuna dayanmaktadır. Gözlenebilme sınırı Cu (II) için $0.04 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd (II) için $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Bağlı standart sapmalar sırasıyla Cu (II) ve Cd (II) için ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ için) %1.4 ve %2.2 'dir. Yöntem insan saçı ve su örneklerine uygulanmıştır [16].

Pena ve arkadaşları, şelatlaştırıcı olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve adsorban olarak iki farklı sentetik zeolitin kullanıldığı minikolonlarda akışa enjeksiyon sistemle bakırı zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişler, iki sorbentin duyarlılıkları karşılaştırılmıştır. Yöntem su örnekleri ve standart referans maddelere uygulanmıştır [17].

Silva ve arkadaşları $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ile modifiye edilmiş silikajel dolgulu minikolonda bakır ve kadmiyumu zenginleştirip, FAAS ile on-line tayin etmişlerdir. Yöntem için gözlenebilme sınırları sırasıyla Cu (II) ve Cd (II) için 0.4 ve $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$; bağlı standart sapmalar % 1.8 ve 1.6'dır. Metod su örnekleri ve standart referans maddelere uygulanmıştır [36].

Anthemidis ve arkadaşları, yüksüz ticari poliüretan köpük (PUF) üzerinde Cu, Pb ve Cr (VI)'yı on-line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Kompleksleştirici olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kullanmışlardır. Yöntem için gözlenebilme sınırları sırasıyla Cu (II) , Pb (II) ve Cr (VI) için 0.2 , 1.8 , $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$; bağlı standart sapmalar % 2.8, 3.4, 3.6'dır. Metod su ve çevresel örnekler ile standart referans maddelere uygulanmıştır [37].

Ali ve arkadaşları RP-C18 dolgulu mini kolonda 1,10- fenantrolin'i kompleksleştirici olarak kullanarak akışa enjeksiyona adapte edilmiş FAAS ile bakır, kadmiyum ve kobaltı on-line zenginleştirip, tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları Cu (II), Cd (II)

ve Co(II) için sırasıyla 0.3, 0.5, 6.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Yöntem standart referans maddelere uygulanmıştır [38].

Dadfarnaia ve arkadaşları, Salen (N,N'-bis (salisiliden) etilendiamin) ile immobilize edilmiş alumina dolgulu minikolonda akışa enjeksiyonlu FAAS ile bakır ve kurşunu on-line zenginleştirip, tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları sırasıyla Cu (II) ve Pb(II) için 0.3 ve 2.6 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapmalar (30 $\mu\text{g L}^{-1}$ için) % 4.5 ve 3.8'dir. Metod su örnekleri, multivitamin tabletleri ve standart referans maddelere uygulanmıştır [39].

Takara ve arkadaşları, aktif karbon yüklü mini kolonda akış enjeksiyonlu ICP-OES ile bakırı on-line zenginleştirip, tayin etmişlerdir. Yöntem için gözlenebilme sınırı 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapma (2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ için) % 3.0 olarak hesaplanmış, metod parenteral çözeltilerde bakır tayini için uygulanmıştır [40].

Escudero ve arkadaşları, etilvinilasetat dolgulu mini kolonda herhangi bir kompleksleştirici kullanmaksızın on-line katı faz ekstraksiyon yöntemiyle bakırı zenginleştirip, ICP-OES ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.26 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapma (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ için) % 3.76 olarak hesaplanmış, metod çeşme suyu, nehir suyu, maden suyu ve sertifikalı referans maddelere uygulanmıştır [41].

Anthemidis ve arkadaşları, poliklorotrifloroetilen dolgulu kolonda dietilditiyofosfat kompleksleştiricisi kullanarak bakır ve kurşunu on-line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cu (II) ve Pb (II) için sırasıyla 0.07, 2.7 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapmalar % 1.8, 2.2'dir. Metod doğal su örneklerine ve sertifikalı referans maddelere uygulanmıştır [42].

Hirata ve arkadaşları, iminodiasetat fonksiyonel grup içeren Muromac A-1 reçinesi üzerinde mangan, kobalt, çinko, bakır, kurşun, nikel, kadmiyumu on-line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı bu metaller için 0.007- 0.099 ng L^{-1} ; bağıl standart sapmalar da % 5.4'ün altındadır. Metod standart referans maddelere uygulanmıştır [43].

Ferreira ve arkadaşları, kalmagıt reaktifi ile yüklü Amberlite XAD-2 reçinesi ile dolgulu mini kolonda bakırı zenginleştirip akışa enjeksiyonlu FAAS ile on-line tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.15 $\mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapması ise farklı

derişimdeki bakır çözeltileri için % 2.7-6.0 arasında değişmektedir. Metod deniz suyu ve biyolojik örneklere uygulanmıştır [44].

Cassella ve arkadaşları, (S)-2-[hidroksi-bis-(4-vinil-fenil)-metil]-pirolidin-1-karboksilikasit etil esterle fonksiyonelleşmiş polistiren divinil benzen reçinesi ile dolgulu minikolonda akışa enjeksiyonlu FAAS ile zenginleştirip, tayin etmişlerdir. Yöntemde farklı zenginleştirme süreleri ile farklı gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. Metod su örneklerine uygulanmıştır [45].

Zachariadis ve arkadaşları, amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksleştiricisi kullanarak politetrafloroetilen (PTFE) dolgulu kolonda bakırı on-line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$; bağıl standart sapması ($2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu (II) için) ise % 1.5 olarak hesaplanmıştır. Metod içme suyu, nehir suyu, deniz suyu standart referans maddelere uygulanmıştır [46].

1.4.2. Gümüş

Endüstri, kuyumculuk, tıp ve içme suyunun dezenfeksiyonu gibi alanlarda gümüş ve gümüş içeren bileşiklerin yaygın kullanımı çevresel örneklerde gümüş içeriğinin artışını beraberinde getirmektedir. Su arıtma işlemlerinde $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar (ülkeye göre değişebilir) gümüş içeren filtre kağıtları insan sağlığına zarar vermediği için kullanılmaktadır [47].

Metalik gümüş korozyona dirençliliği bakımından kuyumculukta giderek artan bir ticari öneme sahiptir. Bileşikleri ve alaşımları antibakteriyel özelliklerinden dolayı implant protezlerde, dişçilikte, ilaç biliminde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır [48].

Gümüş; bakır, arsenik, antimon, çinko cevherlerinde bir safsızlık olarak bulunduğundan endüstriyel atık olarak çevreyi kirletmektedir. Bu nedenle düşük miktardaki gümüşün değişik örneklerdeki tayini oldukça önemlidir [49].

Gümüşün yukarıda sayılan özelliklerinden dolayı gümüş tayini ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır [51-54]. Son yıllarda da gümüş miktarının tayini için on line ayırma ve zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir.

Rofouei ve arkadaşları, triazen ligandı (1,3-bis(2-siyonobenzen) triazen) (CBT) ile modifiye edilmiş oktadesil silika (C18) membran disk üzerinde eser düzeydeki gümüşü zenginleştirip FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 6 ng L^{-1} 'dir. Yöntem kurşun oksit, kurşun asetat ve çeşitli sentetik örneklerdeki gümüşün tayini için uygulanmıştır [55].

Zhang ve arkadaşları, amidinotiyoüredo-silikajel dolgulu mini kolonda Au, Ag ve Pd'u on line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı Ag için 1.1 ng mL^{-1} , Pd için 17 ng mL^{-1} 'dir. Bağlı standart sapmalar % 1.2 Ag, % 1.7 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli örnekler ve standart referans maddelere uygulanmıştır [56].

Liu ve arkadaşları, geliştirdikleri akışa enjeksiyonlu yöntemle tiyoüre ile modifiye edilmiş silikajel dolgulu kolonda Ag, Pd ve Au 'ı zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırları Ag için 1.3, Pd için 21 ng mL^{-1} 'dir. Yöntem nikel alaşım, anot çamuru, elektrolitik çözeltiler ve stansart referans maddelere uygulanmıştır [57].

Pu ve arkadaşları, 2-merkaptobenzotiyazol ile modifiye edilmiş silikajel kullanarak geliştirdikleri on line ayırma zenginleştirme yöntemini kullanarak FAAS ile gümüşü tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $1 \mu\text{g L}^{-1}$ kadar düşük seviyelerdedir. Yöntem jeolojik, bakır metali ve kurşun nitrat örneklerine gümüş tayini için uygulanmıştır [58].

Dadfarnia ve arkadaşları, dietilditiyokarbamat ile immobilize edilmiş surfaktant kaplı alumina dolgulu mini kolonda gümüşü on line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$, bağlı standart sapması % 4 Ag olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su örneklerine, standart rerefans maddelere uygulanmıştır [59].

Gomez ve arkadaşları, sülfihidril cotton dolgulu minikolonda gümüşü on line zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı $1 \mu\text{g L}^{-1}$, bağlı standart sapması ise % 3.5($10 \mu\text{g L}^{-1}$ Ag (I) için) olarak bulunmuştur. Yöntem çeşme suyuna uygulanmıştır [60].

Katarina ve arkadaşları, şelat yapıcı kitosan reçinesini sentezlemişler, minikolonda bu reçinede gümüşü zenginleştirip, ICP-MS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.7 ng L^{-1} dir. Çeşitli su örneklerine yöntem uygulanmıştır [61].

1.4.3. Palladyum

Palladyum asal metal olması nedeniyle doğada genellikle metalik durumda ve Pt grubu metalleri ile birlikte bulunur. Pd'un bağıl atom kütlesi 106.42, atom numarası ise 46'dır. Pd'un +2 ve +4 olmak üzere iki yükseltgenme basamağı vardır. Pd (II) bileşikleri daha karardır. Pd, Pt grubu metallerinin aksine derişik HNO_3 'de çözünür. Pd doğada büyük derişimlerde bulunan sodyum, demir, bakır, nikel gibi metaller veya tuzlar içinde düşük oranlarda bulunmaktadır [62].

Palladyum mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstri, teknoloji, tıp gibi pek çok alanda dikkatleri üzerine çeken bir metaldir. Ensüstride alaşımlar, yarı iletkenler ve katalizörlerde ham madde olarak kullanılmaktadır. Özgün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı karmaşık teknik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu kullanımlar katalizör alanında karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla çevre üzerinde giderek artan bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır [63,64].

Son zamanlarda çevre örneklerinde yaygın olarak platin grubu metallerinin tayini yapılmaktadır. Otomobillerde katalitik konvertörlerin bünyesinde platin grubu elementler bulunmaktadır. Bu yüzden bu elementlerin çevreye yayılması otomobiller vasıtasıyla olabilmektedir [65]. Bu elementler metalurjik işlemlerde, özellikle elektrolitik saflaştırma işlemlerinde (bakır ve çinko gibi) ve anot tabanında biriken çamurda bulunabilmektedir. Diğer yandan yüksek saflıkta elde edilmesi gereken pek çok metalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bu elementlerin varlığından etkilenmesi, elementlerin tayinini gerekli kılmaktadır.

Çeşitli matriks ortamlarındaki eser düzeyde palladyumun tayini için duyarlılığı yüksek teknikler kullanılmaktadır. Bunlar elektrotomal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) [66,67] ; indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektrometri (ICP-AES) [68] ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometri (ICP-MS) [69] olarak sıralanabilir. Eser düzeydeki palladyum derişiminin doğrudan tayini yukarıda sıraladığımız çok düşük derişimlere duyarlı olan tekniklerle bile zordur. Bu nedenle yoğun matriks

ortamalı örneklerde daha doğru ve daha kesin palladyum tayini için bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulmaktadır [70].

Bu amaçla palladyum tayini için zenginleştirme yöntemleri olarak ekstraksiyon [71], birlikte çöktürme [72], iyon değiştirme [68] ve katı faz ekstraksiyonu [73,74] kullanılmıştır. Farklı katı faz adsorbanları olarak aktif karbon [75], silikajel [76,77,78], Amberlite XAD reçineleri [73,74], karbon nanotüpler [70], Quadrasil TA [64] literatürde kullanılmıştır. Son yıllarda çeşitli örneklerde on line yöntemlerle palladyum tayini de yapılmaktadır [79,80,81].

2. BÖLÜM

ANALİZDE KULLANILAN TEKNİKLER

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Denge de bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_e , temel düzeydeki atom sayısına, N_o , oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$N_e / N_o = A e^{-\Delta E / kT}$$

Burada T kelvin cinsinden mutlak sıcaklık,

N_e / N_o zemin (o) ve uyarılmış (e) hallerinin istatistiksel ağırlıklarının oranı,

ΔE , ilgilenilen zemin (o) ve uyarılmış (e) hal popülasyonları arasındaki enerji farklılığı (joule), k ise Boltzman sabitidir. ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K)

Eşitliğe göre artan sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı artar.

Atomik absorpsiyonda temel düzeydeki atomların sayısının fazla olması istendiğinden N_e / N_o oranının küçük olması gerekir.

Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğundan dolayı atomik absorpsiyon spektrumları az sayıda dar çizgiden (hat spektrumu) ibarettir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışın şiddetine, I , oranının logaritması olarak bilinen absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimi ve ışın yolu ile doğru orantılıdır.

Beer- Lambert Yasası: $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir .

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile ölçülebilen gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır genellikle alevde mg/L, grafit fırında ise $\mu\text{g/L}$ 'dir. Bu düzeylerde gözlenebilme sınırı, toprak, sediment, kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Su ve biyolojik örneklerde eser element düzeyi daha düşük olduğu için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir [82].

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Dolayısıyla atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomik plazmasını oluşturan bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğerlerinden ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşur. Şekil 2.1. de AAS'ye ait blok diyagramı gösterilmiştir.

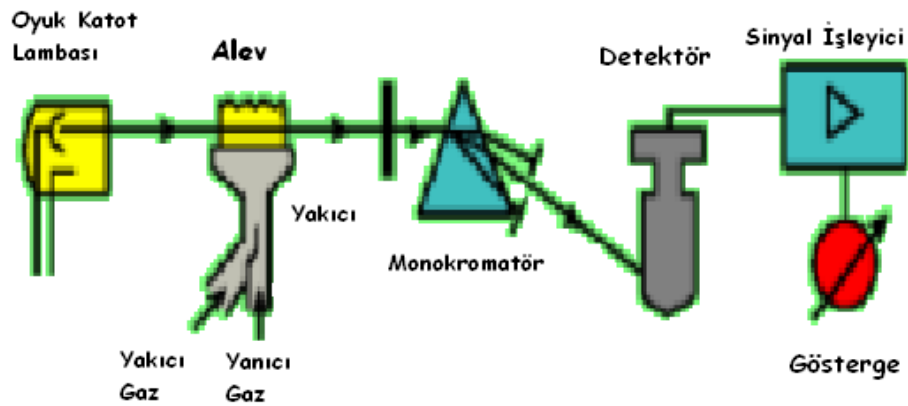
2.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. Geniş emisyon hatlı ışık kaynaklarının kullanılması halinde ölçülen absorpsiyon değeri hat genişliğine bağlı olarak azalmaktadır.

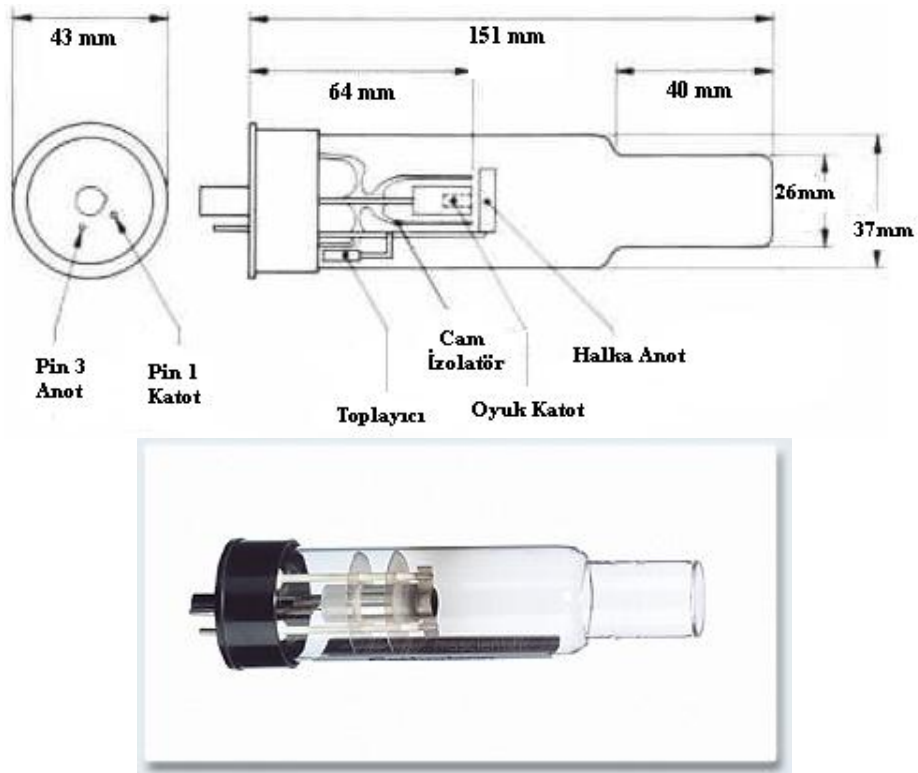
AAS'de kullanılan başlıca ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (HCL), çok elementli lambalar, yüksek ışımalı lambalar, elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) ve buhar boşalım lambalarıdır.

2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirden oluşmuştur (Şekil 2.2). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel ya da tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Şekil 2.1. AAS'nin blok şeması.



Şekil 2.2. Oyuk katot lambası.

Elektrotlar arasına 100- 400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 1- 50 mA lik bir akım geçişi söz konusudur. İnert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla fincan şeklindeki oyuk katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz ya da plazma fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik çizgi spektrumunu yayarlar.

2.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

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

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddeti tek elementli lambaya göre daha zayıftır.

2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı (ilave, supplementary electrode) elektrot vardır. Yardımcı elektrottan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelebilmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

2.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları, incelenen elementi içeren bir atomik buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar. Hg, Zn, Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarıma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım oyuk katot lambasına uygulanandan fazladır [19].

2.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), OKL'dan daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analiz elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile indükleyerek lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı OKL kadar iyi değildir. Elektrotsuz boşalım lambalarının en önemli üstünlüğü vakum UV bölgede (<200nm) kullanılabilmesidir.

2.1.2. Atomlaştırmacılar

Atomlaştırmacının en önemli görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlardan analiz elementinin temel düzeyde atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırmacılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar

Alev atomlaştırmacılarda genel prensip; analitin bulunduğu örneğin sisleştirilmiş çözelti halinde alevi oluşturan gaz karışımı (asetilen / hava) ile karıştırılmasıdır. Elde edilen karışım, alev başlığına (burner) ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı (Burner/Nebulizer) denir. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Yaygın olarak kullanılanı ise ön karıştırmalı yakıcılardır.

Ön karıştırmalı yakıcılarda, örnek çözeltisi yakıcı gazın oluşturduğu vakuma doğru çekilir ve burada örnek ve yakıcı gaz karışır. Oluşan aerosol, bağıl olarak daha büyük bir bölmeye taşınır ve yolu üzerindeki bilya ya da pervane şeklindeki engellere çarpar. Böylece irili-ufaklı damlacıklar ya da sis oluşur. Sis oluşturan tanecikler, yakıcı ve yanıcı gaz burada homojen olarak karışır ve sis halinde yakıcıya ulaşır. İri taneli damlacıklar atığa gider.

Ön karıştırmaz yakıcıda alev küçük boyutlu olup bek alevi gibidir, örnek çözeltisi yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı yakıcı başlığına gelir ve burada karışır. Alev emisyon fotometrelerinde yaygın olarak kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir ya da atomik plazma oluşur [24].

En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 2.1.de verilmiştir. Her elementin atomlaşması için gerekli olan yanıcı ve yakıcı gaz türleri farklıdır. Alevli AAS'de bu gaz oranı ayarlanarak, temel düzeyde bulunabilecek serbest atomların sayısı yükseltilerek, emisyon ya da iyonlaşma gibi bozucu etkiler minimuma indirilebilir. AAS'de en yaygın olarak kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışılması kolaydır. Sağlanan sıcaklık birçok elementin atomlaşması için yeterlidir. Ancak alüminyum, bor, baryum, molibden, skandiyum, berilyum, silisyum, talyum, vanadyum, zirkonyum, lantanid ve aktinidler gibi alevde çok kararlı ve parçalanması güç refrakter oksitlerine dönüşen elementlerin atomlaşması için, hava/asetilen yerine daha yüksek sıcaklık sağlayan azot protoksit(N_2O)/asetilen (C_2H_2) alevi kullanılır.

Tablo 2.1. Alev türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N_2O	2800

2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Alev atomik absorpsiyonu basit, tekrarlanabilir ve iyi sonuçlar elde edilen bir metottur. Fakat sınırlandırılmış bir

'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup, örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200 °C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır, örnekteki matriks bileşenleri ise parçalanır.

3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık, tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 2000-3000 °C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı oluşan atomik plazmayı sürüklememesi için kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

4) Temizleme Basamağı: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.

5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir:

1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin zenginleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz) .

2) 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkanı sunar (mikroanaliz).

3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.

4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.

5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan ana bileşenlerden biri analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silisyum tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz [83].

2.1.3. Monokromatör

Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

2.1.4. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bu dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinod denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinod yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.2. AAS’nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

2.2.1. Duyarlık

Birim derişim başına sinyaldeki değişme olarak tanımlanır ve kalibrasyon grafiğinin eğimine eşittir. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1’lik absorpsiyonuna veya 0.0044’lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

2.2.2. Doğruluk

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

2.2.3. Kesinlik

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

2.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $X = X_{k\ddot{o}r} + 3S_{k\ddot{o}r}$ ile bulunan derişimdir.

$X_{k\ddot{o}r}$, kör çözeltilinin ortalama sinyali,

$S_{k\ddot{o}r}$,standart sapma,

X, absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur, bu derişimde gözlenebilme sınırıdır.

2.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı düzeyinde tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim DL değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir.

2.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

Her element için bir lambanın gerekli olduğu AAS'de nitel analiz uzun süren yorucu bir yoldur. Bu sebeple daha çok nicel analizde AAS kullanılır. Tayinler $mg\ L^{-1}$ veya $\mu g\ L^{-1}$ düzeylerinde, eser elementler için yapılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler, su örnekleri gibi pek çok örnekte bulunan eser elementler AAS ile

tain edilebilir. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu (ana rezonans hatları) belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.3.1. Kalibrasyon Grafiğı Yöntemi

Ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlendiğı olaydır. AAS'de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Lambert – Beer yasasının şartları sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltiler hazırlanır ve absorbansları ölçülür. Ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğın absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi hesaplanır.

2.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Örneğın bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranlarda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli hacimlere seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orijinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözelti üzerinde ayrı ayrı yapılır. Standart ilave yöntemlerinin çeşitli şekillerinde numune matriksi her bir ilaveden sonra hemen hemen aynıdır. Tek fark analit derişimi veya analit aşırısının ilave edildiğı durumlarda reaktif derişimidir. Genellikle standart ekleme yönteminde numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve

üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler ve Engellenmesi

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir.

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

2.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

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

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

2.4.2. Fiziksel Girişimler

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

2.4.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırmalarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İkinci yöntem ise, $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir.

2.4.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [83].

2.4.5. Zemin Girişimi

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

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

2.4.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri

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

Çift Hat Yöntemi: Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbans, analit atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbans, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi: AAS’de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, OKL ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı yöntemdir. Bu amaçla sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambası (D_2) kullanılır. D_2 ve oyuk katot lambasından yayılan ışın bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışık analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur.

Zeeman Yöntemi: Manyetik alan uygulandığında analite ait hatlar üç bileşene ayrılır. Birinci bileşen π hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ^+ ve σ^- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne chopper (ışık biçici) yerine bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardarda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π bileşeni, bir σ bileşeni ile etkileşerek absorbands verir. π bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbandsları toplamı, σ bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbandsı ölçülür ve iki ölçüm arasındaki fark analite ait zemin düzeltilmiş absorbands değerini verir.

Smith-Hieftje Yöntemi: OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbandsı ve zemin absorbandsı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbandsı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbandsıdır.

2.5. Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri

Akış enjeksiyon sistem basit temelli, oldukça ucuz donanımlı, elle gerçekleştirilen seyreltme, deriştirme, karıştırma, çözücü ekstraksiyonu vb. gibi birçok analitik işlemin otomasyonunu sağlayan, hızlılık, kesinlik ve doğruluk açısından mükemmel sonuç elde edebilme kapasitesine sahip bir tekniktir. Akış enjeksiyon tekniği çok amaçlı kullanıma uygun, basit bir sistemdir, aynı zamanda sistemin optimizasyonunu ve kimyasal değişkenlerin kontrolünü sağlamak çok kolaydır [82].

2.5.1. Akışa Enjeksiyonun Tanımı

Akışa enjeksiyonlu analiz, geniş bir uygulaması olan tekniklerden birisi olup, çok çeşitli aletle çok çeşitli şekillerde kullanılmıştır. Sadece farklı aletlerle değil, pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemiyle de kombine edilmiştir.

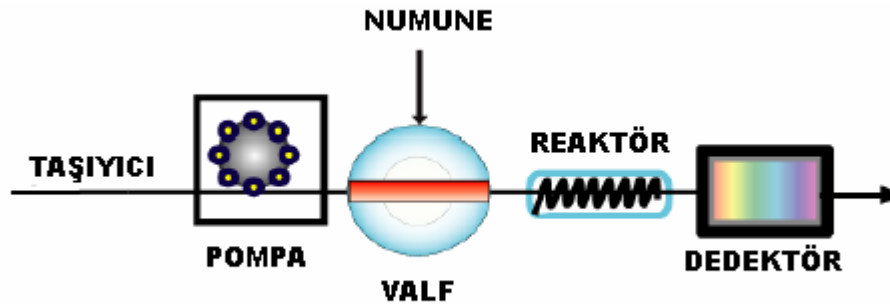
FIA (Akışa enjeksiyonlu analiz) için ilk tanımlama 1981'de Ruzicka ve Hansen tarafından yapılmıştır [91]. Bu tanım "FIA, uygun bir sıvının hareketli dağılmayan sürekli akıntısına bir sıvı örneğin enjeksiyonunu esas alan yöntemdir" şeklinde ifade edilmiştir.

Fang, 1992’de FIA’yı dengede olmayan örnek manipölasyonu olarak ifade etmiştir. Bilindiği gibi klasik analitik kimyada analiz ve ayırma yöntemleri dengeyi esas alır. Örneğin gravimetri çökelme dengesini esas alırken, ekstraksiyon dağılma dengesine dayanır. FIA, yüksek performanslı sıvı kromatografisine (HPLC) çok benzemekle beraber FIA’nın en ayırıcı yönü FIA’nın bir denge olayına dayanmamasıdır. Ayrıca FIA, başlıca kantitatif analizde geleneksel olarak cam kaplarla yapılan işlemlerin (çözme, reaksiyon gerçekleştirme gibi) yerini alarak bir çözelti elde etme tekniğidir. Günümüzde kolon teknikleriyle de kombine edilerek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle FIA, ayırma tekniklerine de yeni bir boyut getirmektedir. Bu girişimler nedeniyle Fang, FIA’ı " termodinamik dengenin olmadığı şartlar altında bir akıntı içinde örnek ve reaktif bölgelerin tekrarlanabilir olarak düzenlendiği bir akış analiz tekniğidir" şeklinde tanımlamıştır [18].

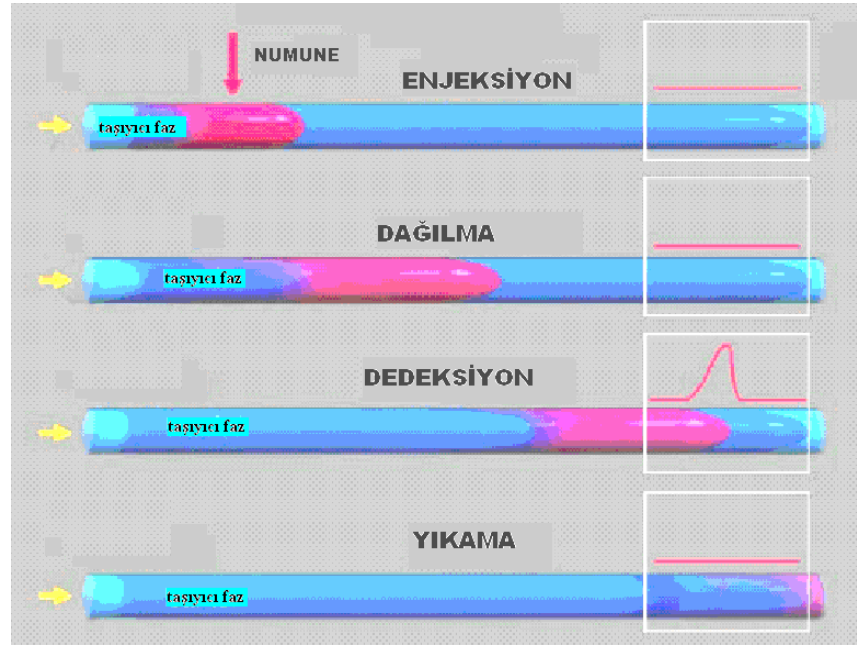
Akış enjeksiyon analizi, uygun bir sıvının hareketli dağılmayan sürekli akıntısına bir sıvı örneğin enjeksiyonunu esas alan bir yöntemdir. Enjekte edilen örnek hareketli bir bölge oluşturur ve bu sürekli olarak analite özgü sinyal oluşturan bir alıcıya doğru taşınır [84]. Pik yüksekliği veya alanı konsantrasyonla orantılıdır ve bilinen konsantrasyondaki örneklerle karıştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılırlar.

2.5.2. Günümüz Akış Enjeksiyon Sistemleri

Günümüzde kullanılan en basit akış enjeksiyon analiz sistemi Şekil 2.4. de görülmektedir.



Şekil 2.4. Günümüz akış enjeksiyon sistemi [85]

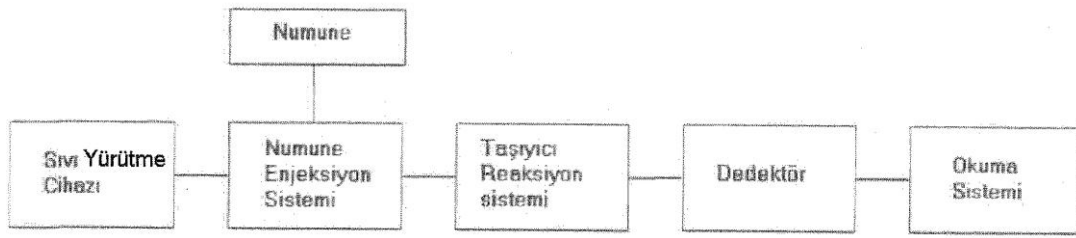


Şekil 2.5. Akışa enjeksiyon sistemlerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Bu sistemlerde, bir taşıyıcı sıvı içine döner valf ile valfin iç hacmi kadar numune enjekte edilir, numune akış yönünde ilerlerken, taşıyıcı faz içerisinde dağılır. İstenen ürün taşıyıcı faz-numune arasındaki ara yüzeyde oluşmaya başlar ve reaktör spirali boyunca oluşan ürün, taşıyıcı faz yardımıyla dedektöre iletilir. Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak değişimleri kaydeder [85].

2.5.3. Akışa Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları

Akış enjeksiyon sistemlerinde kullanılan cihazlar temel olarak üç önemli kısımdan meydana gelir. Bunlar örneklemenin yapıldığı döner enjeksiyon valfleri, itme kuvvetinin oluşturulduğu peristaltik pompa ve bağlantı borularından (tubing) oluşur. Yapılan çalışmaya göre valfler, reaksiyon hücresi, fotometrik akış hücresi ve dedektör gibi parçalar sisteme modüler olarak ilave edilebilir. Günümüzde artık bu sistemler çok ilerlemiş, daha duyar ve seçici analizlerin gerçekleştirilebilmesi yani zenginleştirme ve ayırma işlemlerinin kusursuzca gerçekleşmesi için aparatlar da bağlanmaktadır [21].

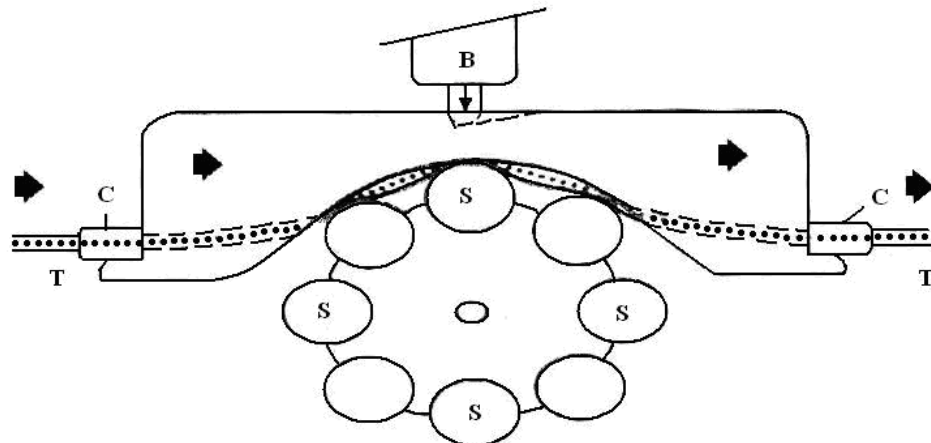


Şekil 2.6. Akışa enjeksiyonlu analiz için blok diyagram

Sıvı yürütücü sistemler: Akışa enjeksiyon analiz sistemlerinde kararlı ve sürekli sıvı akışının sağlanması en basit ve gerekli şarttır. FIA-AAS uygulamalarında kullanılacak sıvı yürütücü cihazların özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

- 1) Kısa veya uzun süreli tekrarlanabilir akış hızı sağlamalıdır.
- 2) Düşük puls çıkışlı olmalıdır. Çok sayıda döner merdane bunu sağlamaktadır.
- 3) Çok kanallı olmalıdır. Birden fazla çözelti birbirinden bağımsız olarak farklı iç çaplı borular üzerinden ancak aynı devir hızında pompalanabilmektedir.
- 4) Her bir kanal kolay ayarlanabilir akış hızına sahip olmalıdır. Bu da aynı pompada sadece boru iç çapı farklı borular ile sağlanabilir. Devir ayarı ise elektronik kontrol ünitesinde sayısal olarak set edilebilir.
- 5) Korozyif reaktif ve çözücülerden etkilenmemelidir.

Bu özelliklerden çoğuna sahip en gelişmiş sıvı sürücü cihaz peristaltik pompalardır. Şekil 2.7’de tipik bir peristaltik pompa görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi diğer pompa sistemlerinden peristaltik pompaların en ayırtıcı özelliği çözelti ile pompa aksamının herhangi bir kısmının temas etmemesidir. Peristaltik pompalar çok yönlü itme kuvveti sağlayan sistemlerdir. FIA-AAS’de nadir de olsa pistonlu ve şırınga tipi pompalar da kullanılır.



Şekil 2.7. Peristaltik pompa, B:sıkıştırma noktası, C:tüp uçları, S:silindir, T:tüp

Akışa enjeksiyonlu analizlerde (FIA) çözelti genellikle bir peristaltik pompa vasıtasıyla sistem boyunca taşınır. Çözeltiler borular içinde ilerler. Çok aşındırıcı çözeltiler için polivinil klorür (PVC) Tygon borular kullanılır. Silikon borular hem organik çözücüler hem de asitler için kullanılır.

Numune enjeksiyon sistemleri: Akışa enjeksiyon düzeneklerinde numune enjeksiyon sistemleri, numunenin tamamen tekrarlanabilir bir hacimde, taşıyıcının akış hızını değiştirmeden akış halindeki sisteme girmesini sağlar. Akış enjeksiyon analizinde kullanılan enjektörler çeşit ve performans bakımından HPLC’de kullanılan enjektörlere benzemektedir. Enjektör olarak en çok ve en uygun alet iç hacmi son derece kesin olan enjeksiyon valfleridir. Çoğunlukla bu iç hacim etiketlenmiş standart hacme sahip ayarlanmış bağlantı boruları ile sağlanır. Esasında enjeksiyon valflerinin temel görevi, belirlenen hacimdeki numuneyi kayıp olmadan akış halindeki taşıyıcı hattına vermektir. Fakat bu işlem zamanla reaktifin numuneye enjeksiyonu, kolon kullanılarak ön zenginleştirmenin yapılması ve taşıyıcı borular ile akış yönünün değiştirilmesi gibi diğer görevler için değiştirilmiştir. Bugün, enjeksiyon valfleri akış enjeksiyon- atomik absorpsiyon spektrometresinde çok fonksiyonlu, otomasyonun sağlandığı ve çözücü desteği gibi rutin amaçlar için kullanılır.

Taşıyıcı kanal ve bağlantıları: Taşıyıcı kanalların fonksiyonu, akış sistemindeki reaktiflerin dedektörde tayin edilecek forma dönüşene kadar gerekli tüm analitik işlemlerin yapılması için çözeltilerin taşınması ve farklı kanallar arasında bağlantıların sağlanmasında ana görevi üstlenir. Genellikle akış enjeksiyonda çözelti, yumuşak ve esnek ancak darbelere dayanıklı plastik borular içinde merdanelerle sıkıştırmanın söz konusu olduğu bir peristaltik pompayla sistem boyunca taşınır. Piyasada bugün çok çeşitli boyutlarda boru çeşitleri vardır. Bu amaçla 0.35- 1.0 mm iç çaplı PTFE (politetrafluoetilen) borular inert ve yarı saydam özelliklerinden dolayı sık kullanılırlar. Yeterince saydam olması için tüp çeperleri 0.5 mm’den daha ince ve iç çapları 0.35 mm’den küçük olmamalıdır. Daha büyük çaplı tüp borular özellikle hidrür oluşturmali AAS’de yüksek seyrelme işlemleri ve borularda gaz oluşumları sebebiyle kullanılmaktadır. Boru iç çapları sistemin kusursuz çalışması ve numune dağılımının gerçekleşmesi için diğer bileşenlerle uygun olmalıdır.

Dedektör: Hemen hemen tüm dedektörler enjeksiyon analizine uyarlanabilmektedir. Ancak ideal olanı analitin derişimi ile orantılı elektriksel bir sinyal verebilenleridir. Bu

sinyal bir bilgisayar veya potansiyometrik bir kaydedici tarafından işlenebilecek düzeyde düşük empedans ile sürülmelidir. Dedektör ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmeli, sinyal üretme zamanı (integrasyon süresi) kısa olmalı ve kararlı ya da tekrarlanabilir olmalıdır. Üretilen elektrik sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Aletin çözelti akış kanalları akış sırasında türbülansa yol açmamalıdır. Klinik kimyasal uygulamalarda en yaygın kullanılan dedektörler kalorimetreler ve spektrofotometrelerdir. Akış hacmi 8 μ L kadardır. FIA'da kullanılan diğer dedektörler yöntemleri florimetri, atomik absorpsiyon spektrofotometri, alevli emisyon spektrofotometri, türbidimetri, lüminesans ve farklı elektro analitik alıcılar özellikle iyon seçici elektrotlardır. Pik yüksekliği ölçümleri bir kaydedici ile elde edilir. İdeali 0.5 saniyeden daha kısa sürede sonuç verenidir. Pik alanları gerek görülürse bir kromatografik integratör ile de hesaplanabilir.

Karıştırma Reaktörleri: Karıştırma reaktörleri spiral ve örgülü reaktörler olarak sınıflandırılmıştır. Akış esnasında iki ya da daha fazla bileşiğin sürekli olarak karıştırılması plastik borulardan yapılan spiral ve örgülü reaktörlerin ana görevleridir.

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Analizde Kullanılan Aletler

3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Çalışmada Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan akış hızları asetilen için 2 L dk⁻¹, hava için 17 L dk⁻¹'dir. Zemin düzeltme tekniği olarak sürekli ışın kaynağı (D₂ lamba) kullanılmıştır.

Bakır, gümüş ve paladyum tayininde kullanılan oyuk katot lambalarının dalga boyu, yarık genişliği ve lamba akımı gibi alevli AAS için aletsel değişkenleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)
Cu	324.8	0.7	30
Ag	328.1	0.7	7
Pd	244.8	0.2	25

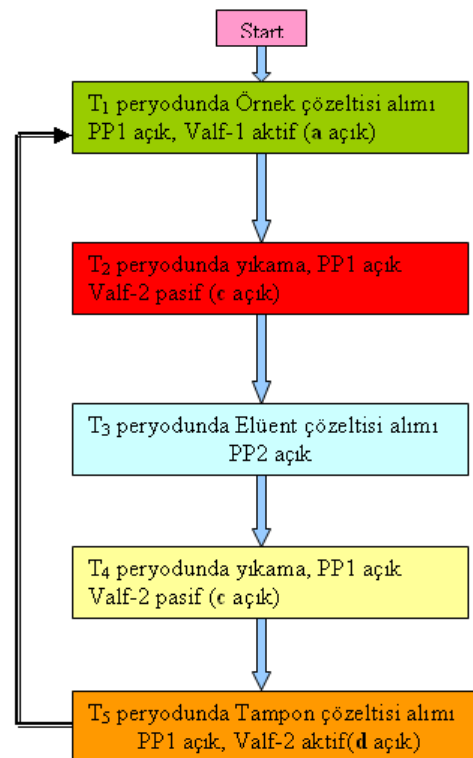
3.1.2. Akış Enjeksiyon Sistemi

Tez kapsamında kullanılan akış enjeksiyon sistem bölümümüzün araştırma laboratuvarında tasarlanmış ve alevli AAS'ye adapte edilmiştir. Oluşturulan sistem şekil 3.1' de verilmiştir.

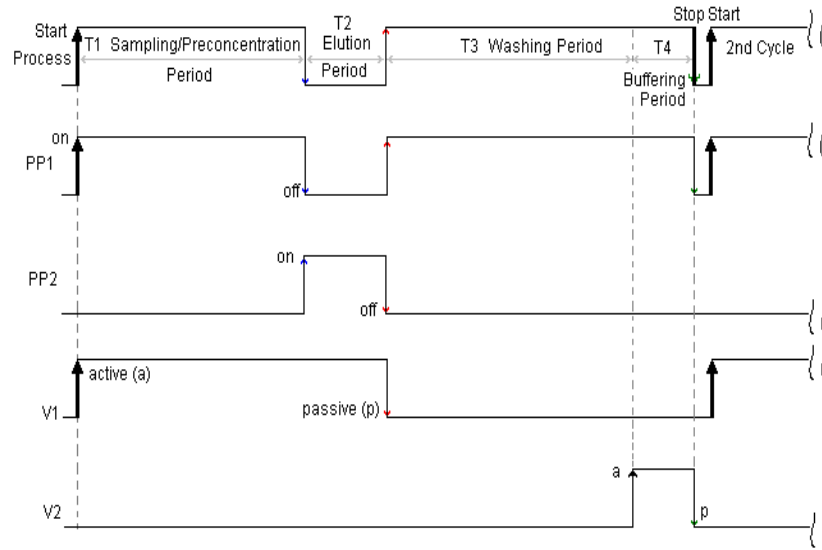


Şekil 3.1. FI-FAAS Sistemi (Akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi)

Sistemin şematik olarak akış diyagramı ise Şekil 3.2' de verilmiştir.

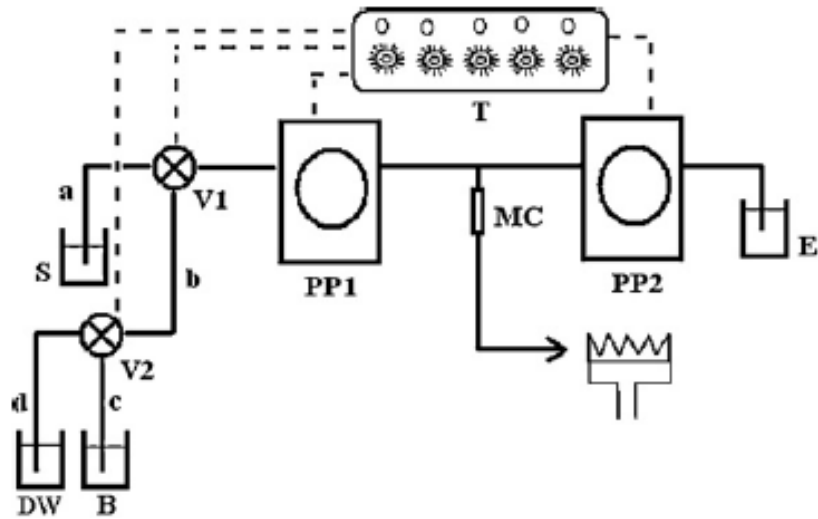


Şekil 3.2. Sistemin akış diyagramı



Şekil 3.3. FIA düzeneğinin zamanlama diyagramı

Programlayıcı-Zamanlayıcı üzerindeki "start" butonuna basıldığında örneğin minikolondan geçiş süresi (T1), bunu takiben elüsyon süresi (T2), yıkama süresi (T3) ve tamponlama ya da şartlandırma süresi (T4)den oluşan toplam süre (T) sonunda sistem otomatik olarak "stop" konumuna geçer. Bir örnek için söz konusu olan bu süre içinde AAS' de okuma tamamlanmış olur ve isteğe bağlı olarak ya ikinci numune için sistem hazır olarak bekler ya da döngü otomatik olarak ikinci örneğe geçebilir. Şayet otomatik örnekleyici ile bağlantı kurulmuşsa sistem ikinci örneği kolondan geçirmeye başlar. Tüm bu süreler boyunca her bir pompa ve valfin konumları da diyagramda görülmektedir (Şekil 3.3).



(V1: valf 1, V2: valf 2, PP: peristaltik pompa, E: elüent, MC: minikolon, T: zamanlayıcı, a, b, c ve d: çözelti yolları; S: örnek, B: tampon, DW: saf su)

Şekil 3.4. Akış enjeksiyon sistemin blok diyagramı.

Araştırma laboratuvarında tasarlanan akış enjeksiyon sistemimiz; iki adet peristaltik pompa (PP1 ve PP2), iki adet valf (Valf- 1 ve Valf- 2), programlayıcı/zamanlayıcı (timer) ve mini kolondan oluşmaktadır.

Sistemin ana parçası olan beş kanallı programlayıcı/zamanlayıcı sistemdeki peristaltik pompaların ve valflerin bir program dahilinde çalışmasını sağlamaktadır. Her bir kanal 12 zaman diliminden oluşmaktadır ve bu sayede hem pompaların hem de valflerin çalışma süreleri ayarlanmaktadır. Pik şekillerinin düzgün olması, sinyallerin iyi okunabilmesi; örnek akış hızına ve süresine, elüent akış hızı ve süresine, tamponlama süresine ve katı fazın yıkanmasına bağlıdır. İşte bu parametreler programlayıcı/zamanlayıcının kanalları ile ayarlanmaktadır.

Peristaltik pompalar programlayıcı/zamanlayıcıdan aldıkları 12 V’ luk bir dc gerilimle çalışmaya başlar ve ayarlanan süre boyunca çalışır. Bu pompalar çoklu kanalları sayesinde aynı anda birden fazla ve farklı çözeltileri, birim zamanda istenilen hacimde birbirine karıştırmadan pompalayabilmektedir. PP1 (peristaltik pompa 1) ile örnek, tampon ve saf suyun akış hızı ayarlanabilmektedir. PP2 (peristaltik pompa 2) ile elüent akış hızı ayarlanmaktadır. Dolayısıyla birim zamanda istenilen hacimde örnek ve elüent kolondan geçirilebilmektedir.

PP1: Ismatec SA, Glattbrugg, Switzerland

PP2: Watson-Marlow Inc., Wilmington, MA, USA

Valfler pompanın çözelti çekişi sırasında yollardan birini kapatarak diğer yoldan çözelti geçmesini sağlar. 12 V luk bir gerilimle çalışır. Bunlar “Pinch Valf” olarak bilinir.

Minikolon çalışmada kullanılan bir katı fazın içine yerleştirildiği cam veya plastikten imal edilmiş silindirik, alt ucu katı fazın sürüklenmesini engelleyen cam pamuğu ile kapatılmış bir sistem bileşenidir.

3.1.3. pH metre

Yapılan çalışmada, çözeltilerin pH ölçümleri için Nel marka 900 model dijital pH metre kullanıldı.

3.2. Analizde Kullanılan Reaktifler

Saf su: Çalışmalarda, çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin temizliğinde Elga marka saf su cihazından elde edilen deiyonize su kullanıldı.

Tampon Çözeltiler:

pH 2 ve pH 3 tamponları: 1 M H_3PO_4 / 1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 4, pH 5 ve pH 6 tamponları : 1 M CH_3COOH / 1 M NaOH çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 7 ve pH 7.5 tamponları : 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 1 M HCl çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 8, pH 9 ve pH 10 tamponları : 1 M NH_3 / 1 M HCl çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

1 M CH_3COOH : 14.3 mL derişik asetik asit (Merck) saf su ile 250 mL ye seyreltildi.

1M HCl : 21 mL derişik HCl saf su ile 250 mL ye tamamlandı.

1 M NaOH : 2 g NaOH (Merck) tartılıp, bir miktar suda çözüldükten sonra 50 mL'ye tamamlandı.

1 M NH_3 : 15.1 mL derişik amonyak saf su ile 250 mL'ye seyreltildi.

Elüent Çözeltileri:

0.1 M HNO_3 : 0.17 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0.5 M HNO_3 : 0. 85 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0.75 M HNO_3 : 1.30 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1 M HNO_3 : 1.73 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1.5 M HNO_3 : 2.60 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

2 M HNO_3 : 3.50 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0.1 M HCl : 0.21 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0.5 M HCl : 1.05 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0.75 M HCl : 1.55 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl : 2.10 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1.5 M HCl : 3.11 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

2 M HCl : 4.14 mL derişik HCl (d: 1.19 g/mL, % 37'lik) alınıp, saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

Ara Stok Çözeltileri:

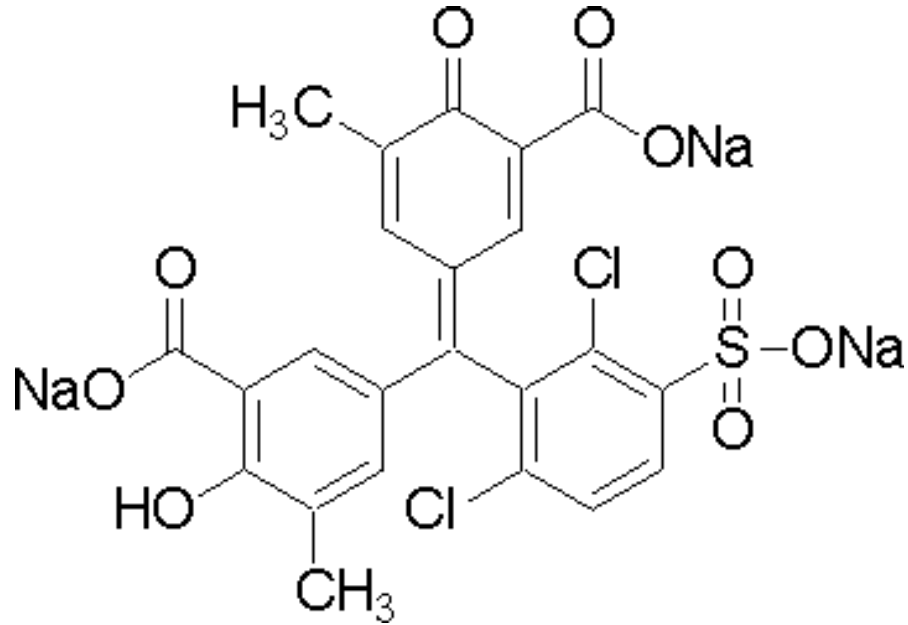
Bakır tayini için yapılan çalışmada $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)'dan 1M HNO_3 ortamında hazırlanmış $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ derişimli stok çözelti kullanıldı. Örnek ve standartların hazırlanması için, stok çözeltilerden 2.5 mL alınıp, 1M HNO_3 ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanan $25 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ara stok çözeltisi kullanıldı.

Gümüş ve palladyum tayinleri için yapılan çalışmalarda Sigma'dan alınan $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{Ag}^{1+}$ ve $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{Pd}^{2+}$ derişimli stok çözeltiler kullanıldı. Örnek ve standartların hazırlanması için her iki stok çözeltilerden de otomatik pipet ile 500 μL alıp 1M HNO_3 ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanan $20 \text{ mg L}^{-1} \text{Ag}^{1+}$ ve $20 \text{ mg L}^{-1} \text{Pd}^{2+}$ ara stok çözeltiler kullanıldı.

Diğer Reaktifler:

CAS (Kromo Azurol S): Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_9\text{SNa}_3$ şeklinde olan renkli, organik bir reaktiftir. Spektrofotometrik veya kompleksometrik titrasyonlarda metal iyonlarının tayininde kullanılmaktadır [86]. CAS metal iyonlarıyla kompleks oluşumunda gösterdiği seçiciliği ve yüksek kompleks oluşum sabitleri gibi özellikleriyle cazip bir reaktiftir. CAS ile Cu (II) arasındaki kompleks oluşumu spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemlerle çalışılmıştır [87,88].

Bakır tayini için yapılan çalışmada kompleksleştirici reaktif olarak % 1(w/v) lik CAS (Sigma) çözeltisi kullanıldı. Yapısı Şekil 3.5’ de görülmektedir.



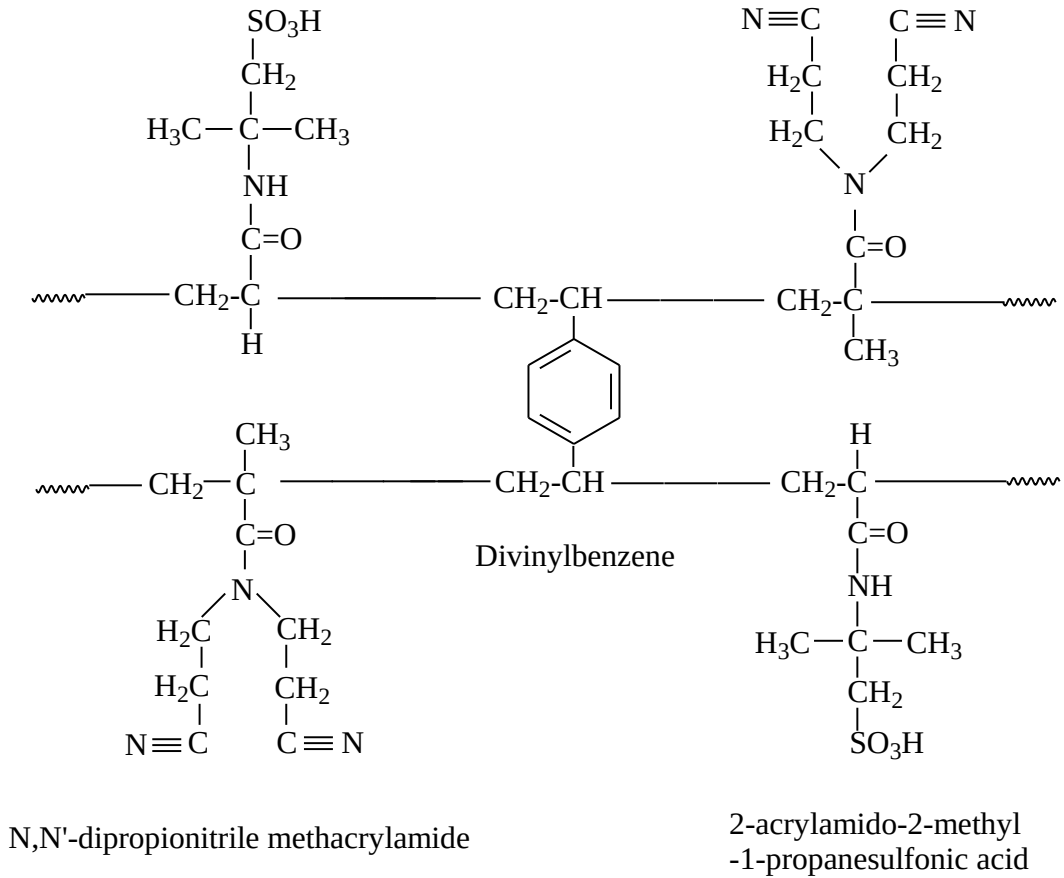
Şekil 3.5. Kromo Azurol S yapısı

-Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu:

Poli(N-N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS).

Çalışmada kullanılan polimerik reçine Yozgat-Bozok Üniversitesinde sentezlendi. N,N'-dipropiyonitril metakrilamit (DPMAAm) literatüre göre sentezlendi [89]. Manomerler, DPMAAm(1.09 g, 6.0 mmol) ve AMPS (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (0.41 g, 2.0 mmol), çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB) (0.26 g, 2.0 mmol) ve polimerizasyon başlatıcı olarak AIBN (azobisbütironitril) bir polimerizasyon tüpüne alındı. Çözelti 10 dakika azotla muamele edildikten sonra karışım 3 saat boyunca bir yağ banyosunda 70 °C'ye ısıtıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Katı şelat yapıcı reçine süzüldü, dietileter ile yıkandı ve vakum altında 50 °C'de sabit tartım elde edene kadar kurutuldu. Sentezlenen polimerik reçinenin yapısı Şekil 3.6' da görülmektedir. Reçine % 80 verimle (1.408 g) sentezlendi.

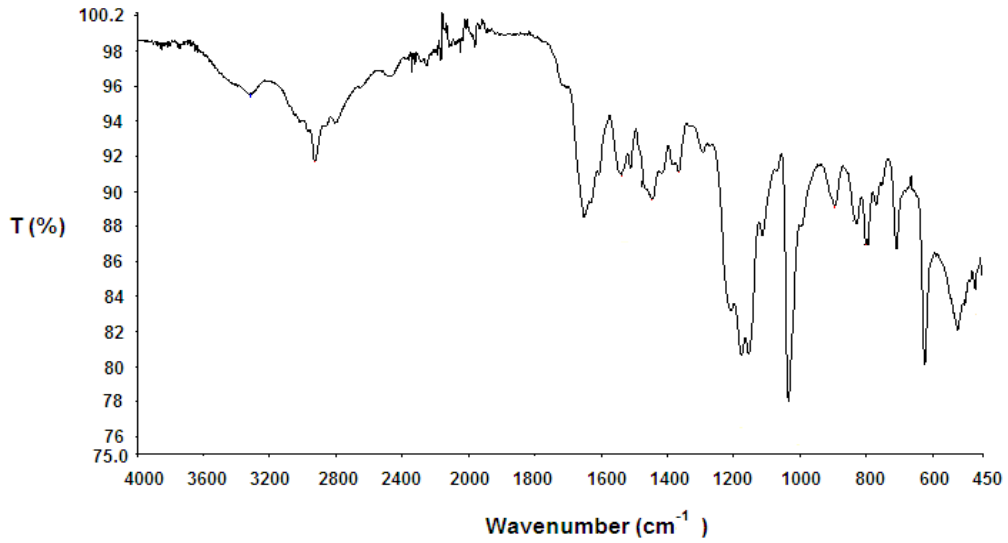
Gümüş ve palladyum tayinlerinde poli(DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesi kullanıldı. Yeni sentezlenmiş bu reçine hem adsorban hem şelat yapıcı özelliğe sahiptir.



Şekil 3.6. Sentezlenmiş polimerik reçinenin yapısı

Poli(DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir. % **Bulunan:** C: 61.36, H: 6.98, O: 14.52, N: 10.76, S: 6.38 % **Teorik:** C: 61.55, H: 6.95, O: 14.44, N: 10.81, S: 6.25 Sonuçlar deneysel ve teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir.

FTIR spektrumu (KBr pellet) , cm^{-1} : 3320 (ν_{NH}), 3050 (ν_{CH} aromatik halkaya ait), 2980, 2927 and 2860 ($\nu_{\text{a C-H}}$ and $\nu_{\text{s C-H}}$ in CH_3 and CH_2), 2245 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1651 ($\nu_{\text{N-C=O}}$), 1446 ($\nu_{\text{C-N}}$ of $-\text{N-C=O}$), 1600, 1538, 1480 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromatik halkaya ait), 1380, 1365 (ν_{a} and ν_{s} CH_3), 1034 (ν_{SO}), 799, 623 (ν_{CH} and $\nu_{\text{C=C}}$ out DVB'in aromatik halkasına ait düzlem dışı eğilme titreşimleri). Reçinenin FTIR spektrumu Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin FTIR spektrumu

3.3. Akışa Enjeksiyonlu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal Tayinleri için Geliştirilen Yöntem

Geliştirilen FI-FAAS sistemi otomatik olarak tüm işlem basamaklarını herhangi bir müdahale olmaksızın gerçekleştirmektedir. Sistemin çalışmasına ait basamakların şematik diyagramı Şekil 3.8’ de görülmektedir.

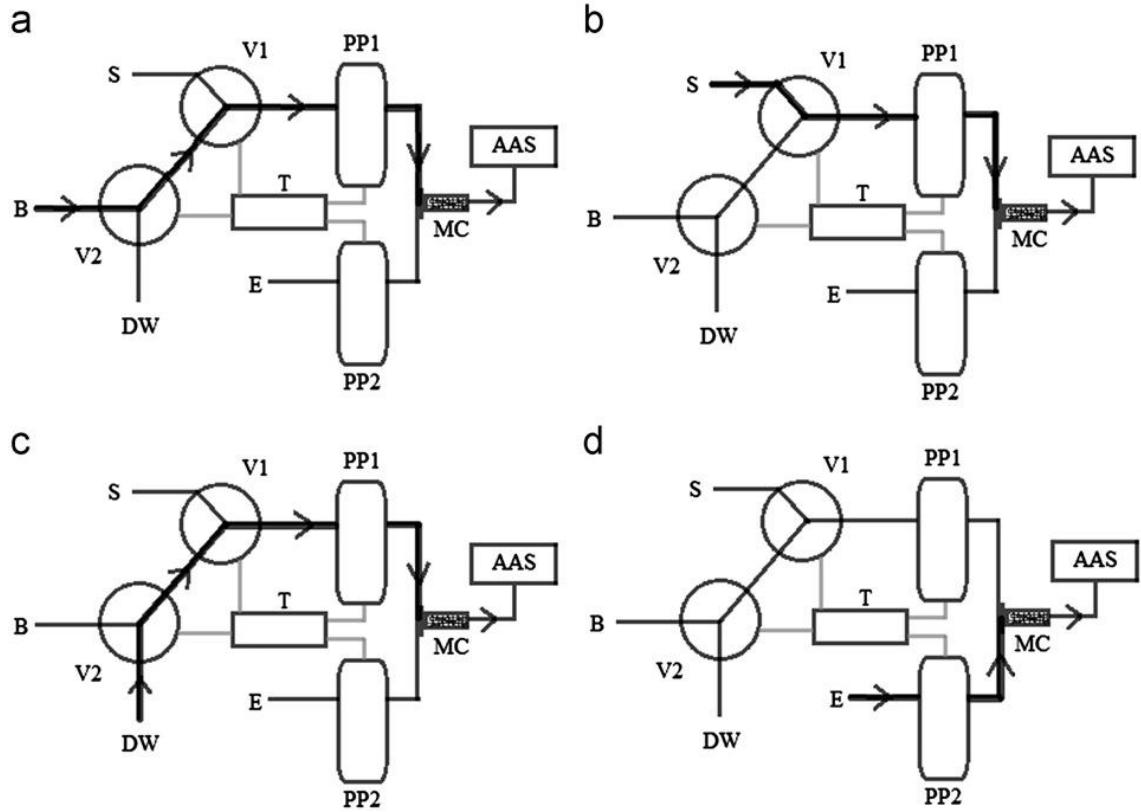
a) Tamponlama Basamağı: Pompalardan sadece PP1 çalışmaktadır. Zamanlayıcı tarafından V2 aktif konuma getirilir. Örnek geçişinden önce minikolonu analit iyonlarını ayırmaya hazır hale getirmek için bir ön şartlandırma yapılır.

b) Zenginleştirme Basamağı: Pompalardan PP1 çalışmaktadır. V1 aktif konumdadır. Sistemden tayini yapılacak iyonu içeren örnek çözeltisi geçer. Analit iyonları kolonda tutunur. Atık, spektrometrenin sisleştiricisine giderek sürekli uzaklaşır.

c) Yıkama Basamağı: PP1 pompası ile saf su geçirilerek mini kolon yıkanır. Böylece kolonda kalan tampon ve matriks kalıntıları eluata geçerek alevde oluşabilecek girişimler engellenmiş olur.

d) Elüsyon Basamağı: PP2 pompası ile mini kolonda tutunan analit iyonları atomik absorpsiyon cihazındaki sisleştiriciye pompalanır. Aleve ulaşan iyonlar atomlaşarak

sinyal oluşturur. Oluşan piklerin alanları spektrometrenin bağlı olduğu bilgisayardaki WinLab32 programı ile hesaplanarak absorbans değerleri elde edilir. Kolonda kalan elüent kalıntılarını uzaklaştırmak ve böylece tampon sarfiyatını azaltmak amacıyla elüsyonun ardından tekrar kolon yıkanır. Şartları c basamağındakiyle aynıdır.



Şekil 3.8. FI-FAAS sisteminin şematik diyagramı

3.4. Katı Faz ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile On-line Bakır Tayini

Bu çalışmada akışa enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bakırın zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinine dayalı bir metod geliştirildi. Metod %1 (w/v)'lik Chromo azurol S (CAS) ile doyurulmuş 50 mg Amberlit XAD-1180 reçinesi içeren mini kolonda Cu(II) iyonunun tutunması ve 1 M HNO₃ ile elüe edilmesine dayanmaktadır. Geliştirilen yöntem için pH, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı, reçine miktarı ve matriks bileşenlerinin bakırın geri kazanımına etkisi gibi parametreler optimize edildi. Optimize koşullarda yöntemin analitik parametreleri belirlendi. Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla sertifikalı standart referans madde çalışması yapıldı. FAAS'de elde edilen sinyaller pik yüksekliği olarak

kaydedildi [101]. Bu çalışmada kullanılan zamanlayıcı basamakları (periyotları) aşağıdaki gibidir.

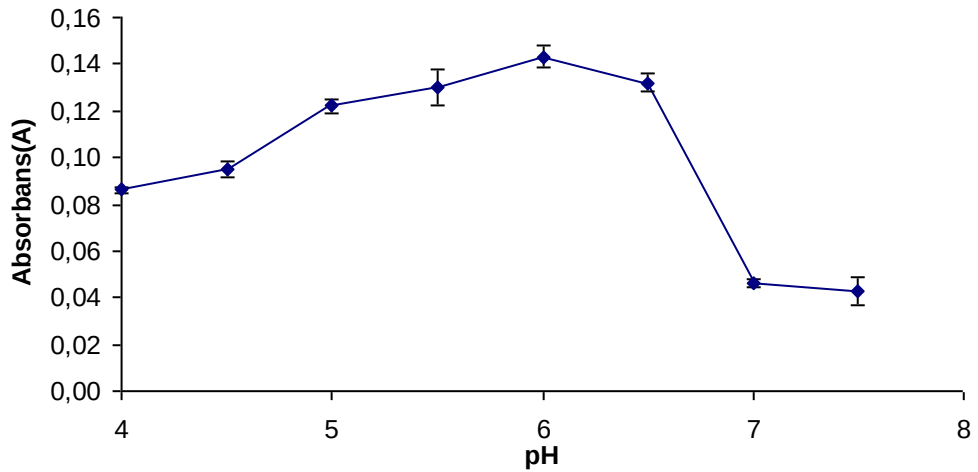
Z1 Basamak: 1 (Örnek)	Z4 Basamak: 8 (Yıkama)
Z2 Basamak: 11 (Yıkama)	Z5 Basamak: 12 (Tampon)
Z3 Basamak: 4 (Elüent)	Sinyal tipi: Pik Yüksekliği

3.4.1. Doyurulmuş (Impregne) Reçinenin Hazırlanması

Mini kolon dolgu maddesi olarak Chromo azurol S ile doyurulmuş Amberlit XAD-1180 reçinesi kullanıldı. İlk olarak Amberlit XAD-1180 aseton ve saf su ile yıkanıp, etüvde kurutuldu. Kurutulmuş reçineden 50 mg tartılıp, 50 mL’lik plastik santrifüj tüpüne aktarıldı. Üzerine 25 mL %1 (w/v)’lik CAS çözeltisi eklenip, kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra bir gece bekletildi. Plastik tüpteki renkli çözelti reçineden ayrıldıktan sonra reçine bol miktarda saf su ile yıkandı. Mini bir cam kolonun (6 cm uzunluğunda 4 mm iç çapında) alt kısmı cam pamuğu ile kapatıldı. Tüpteki doyurulmuş reçine kolona boşaltıldı ve üzeri bir cam pamuğu ile kapatılarak zenginleştirme işlemine hazır hale getirildi. Reçine saf su ortamında muhafaza edildi.

3.4.2. pH Etkisi

Bakır iyonlarının CAS ile doyurulmuş Amberlite XAD-1180 dolgulu mini kolon ile zenginleştirilmesinde ortam pH’sının etkisi 4-8 aralığında incelendi. Bu amaçla 0.2 mg L⁻¹ Cu (II) iyonu içeren model çözeltilerin her biri ilgili tampon çözeltilerle istenen pH’ya ayarlandıktan sonra hacimleri 100 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiler 3.6 ml dk⁻¹ akış hızında mini kolondan geçirildi. Örnek geçişinden önce reçineyi şartlandırmak için her örneğin kendi tampon çözeltisi kullanıldı. Elüsyon öncesinde ve sonrasında reçineyi yıkamak amacıyla mini kolondan saf su geçirildi. Tutunan Cu (II) iyonları PP2 kullanılarak 3 M HNO₃ ile elüe edildi. Sinyaller FAAS’de pik yüksekliği olarak kaydedildi. pH’ın analit sinyalleri üzerine etkisi Şekil 3.9’da gösterilmiştir (n=3).

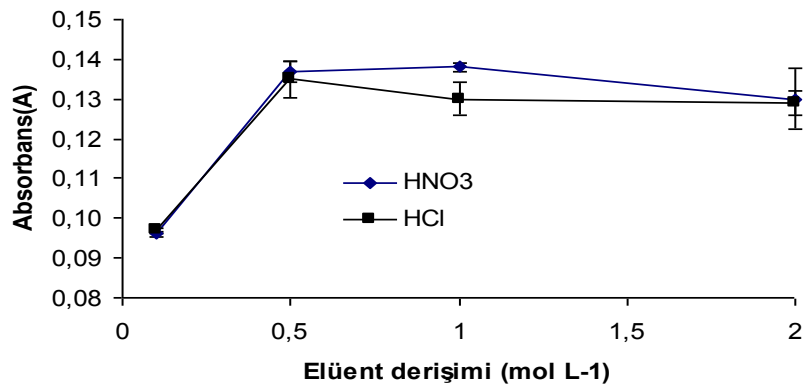


Şekil 3.9. pH'ın analit sinyalleri üzerine etkisi.

En yüksek sinyal 6'da okunduğundan optimum pH 6 seçildi.

3.4.3. Elüent Cinsinin ve Derişiminin Belirlenmesi

Örnek geçişinden sonra doyurulmuş reçine ile dolgulu mini kolonda şelat kompleksi şeklinde tutunan analit iyonlarını elüe edip alevli atomlaştırıcıya göndermek için kullanılacak elüsyon çözeltisinin cinsini ve derişimini belirlemek amacıyla değişik derişimlerde farklı çözeltiler kullanıldı. Bu amaçla pH'sı 6 olan 0.2 mg L^{-1} Cu (II) iyonu içeren model çözeltiler mini kolondan geçirildikten sonra reçine üzerinde tutunan bakır iyonları 0.1 M, 0.5 M, 1 M, 2 M HNO_3 ve 0.1 M, 0.5 M, 1 M, 2 M HCl çözeltileri ile ayrı ayrı elüe edildi. Sonuçlar Şekil 3.10' da verilmiştir ($n=3$).

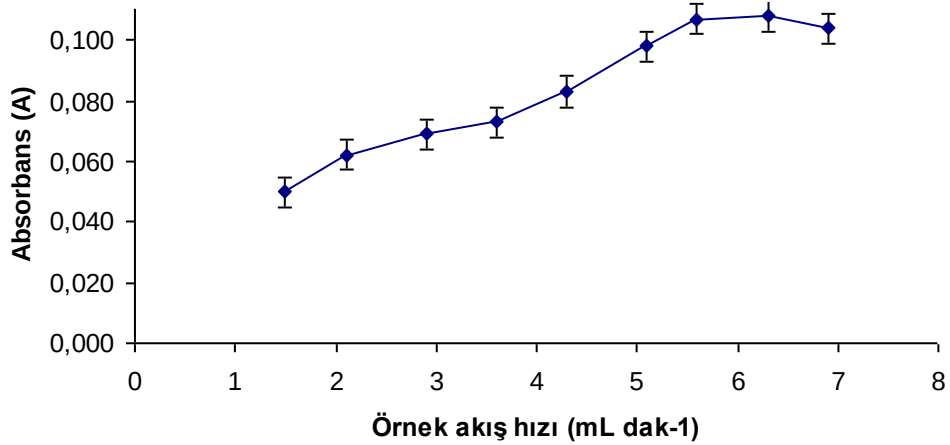


Şekil 3.10. Elüent cinsinin ve derişiminin bakır sinyallerine etkisi
($C_{\text{Cu}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$)

Bu sonuçlardan elüentin 1 M HNO_3 olmasına karar verilmiştir.

3.4.4. Örnek Akış Hızının Etkisi

Örnek pompası elüsyon öncesi ve sonrası kolonu yıkayan, kolonu şartlandıran ve örneği kolondan geçiren pompadır. Pompanın hızındaki artış veya azalış geçerli zamanlarda çözeltilerin daha az veya çok geçmesini sağlayacaktır. Kolonda tutunan analit miktarı kolondan geçen analit çözeltisi miktarıyla doğru orantılı olduğundan örnek pompasının akış hızı optimize edilmiştir. Bu amaçla pH'sı 6 olan 0.2 mg L^{-1} Cu (II) iyonu içeren 100 mL'lik model çözeltiler mini kolondan PP1 vasıtasıyla $1.5 - 6.9 \text{ mL min}^{-1}$ akış hızlarında geçirildi. Tutunan analit iyonları 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Sinyaller FAAS'de pik yüksekliği olarak okundu. Bu çalışmada reçine miktarı 10 mg alındı. Amaç reçinenin yatak yüksekliğini düşürerek sinyalin etkilenmediği akış hızını bulmaktır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.11' de sunulmuştur (n=3).



Şekil 3.11. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi ($C_{\text{Cu}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$)

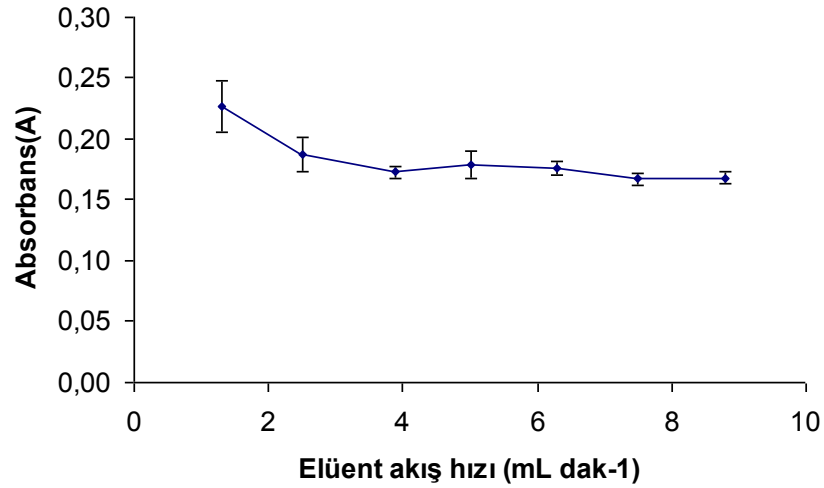
Sonuçlardan optimum örnek akış hızı 5.6 mL min^{-1} olarak seçilmiştir.

3.4.5. Elüent Akış Hızının Etkisi

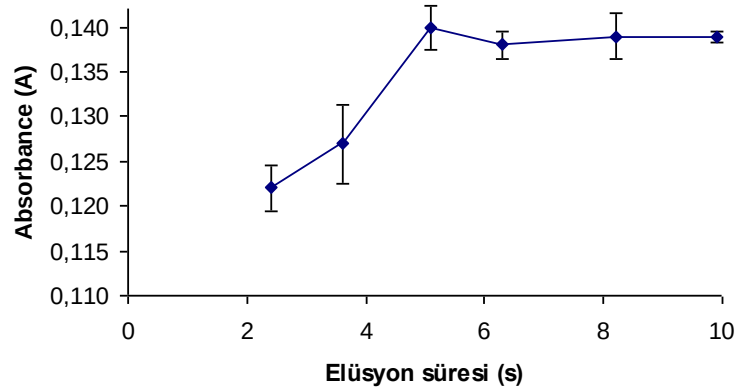
Zenginleştirme işlemi tamamlandıktan sonra mini kolonda tutunan analit iyonları bir pompa vasıtasıyla elüe edilir. Bu pompanın dönüş hızı yani dakikadaki devir sayısı analit sinyallerini etkilemekte, piklerin keskin, yayvan, tek veya yarı çıkmasını sağlayabilmektedir. Bu sebeple absorbansın ve keskinliğin en yüksek olduğu elüent akış hızını tespit etmek amacıyla elüent pompasının (PP2) akış hızı $1 - 9 \text{ mL min}^{-1}$ aralığında tarandı. Sonuçlar Şekil 3.12 'de sunulmuştur. Sonuçlardan elüent akış hızının 7.5 mL min^{-1} olması gerektiğine karar verilmiştir (n=5).

3.4.6. Elüsyon Süresinin Etkisi

Pik şekilleri ve yükseklikleri örnek geçiş süresinin dışında elüsyon pompasının çalışma hızı ve süresiyle yakından ilişkilidir. Bu yüzden çalışma hızı optimize edilen pompanın çalışma süresi de tarandı. Süreler zamanlayıcının üzerinde bulunan her zamana ait bir kadran vasıtasıyla arttırılıp azaltılabilmektedir. Elüsyon zamanına ait kadran basamaklı bir şekilde arttırılarak elüsyon zamanı tarandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.13’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 6,3 saniye süren 4. basamak optimum elüsyon süresi olarak seçilmiştir (n=3). Sonuç olarak, zenginleştirilen Cu (II) peristaltik pompa (PP2) kullanılarak 1 M HNO_3 ile 6.3 saniye süre ile elüe edilmektedir



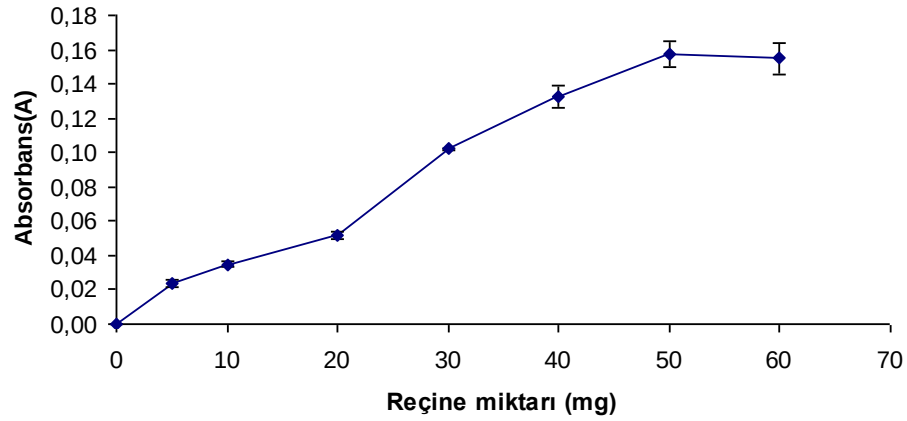
Şekil 3.12. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi.
($C_{\text{Cu}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$, PP1: 5.6 mL min^{-1} , pH: 6, Elüent: 1 M HNO_3)



Şekil 3.13. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi.
($C_{\text{Cu}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$, PP1: 5.6 mL min^{-1} , PP2: 7.5 mL min^{-1} , pH: 6, Elüent: 1 M HNO_3)

3.4.7. Reçine Miktarının Etkisi

Analit sinyallerine reçine miktarının etkisinin araştırılması amacıyla 5- 60 mg arasındaki reçineler kolona doldurularak tarama yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.14' de verilmiştir (n=3).

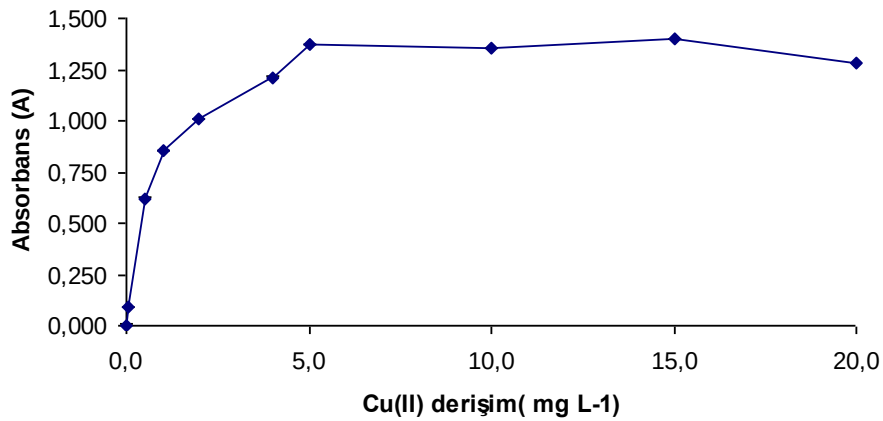


Şekil 3.14. Reçine miktarının analit sinyallerine etkisi. ($C_{Cu} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$)

Sonuçlara göre sistemde kullanılacak mini kolon dolgu maddesi 50 mg olarak seçilmiştir.

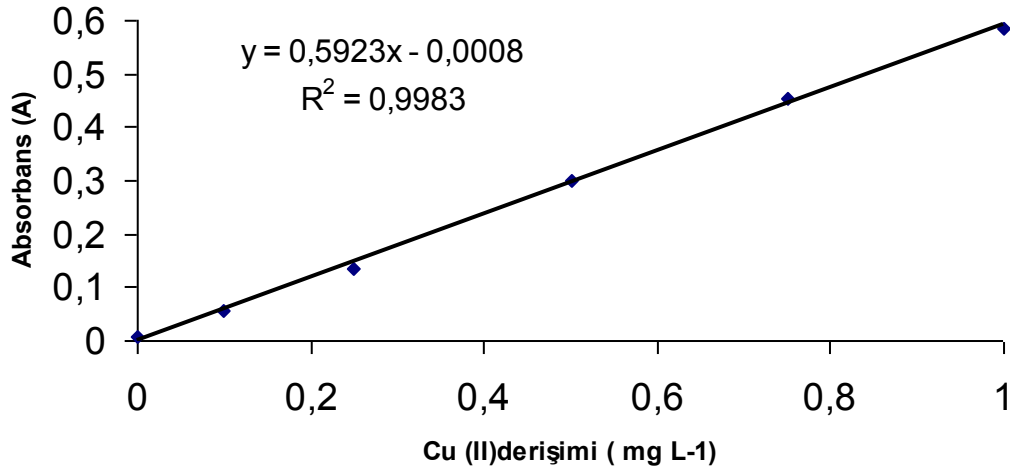
3.4.8. Analit Derişiminin Etkisi

Artan bakır derişimi ile sinyallerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi amacıyla artan derişimlerde Cu(II) çözeltileri hazırlayıp, optimize koşullar altında sırayla on- line ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak sonuçlar alındı. Elde edilen veriler Şekil 3.15' de sunulmuştur (n=3).



Şekil 3.15. Bakır derişiminin sinyallere etkisi

Şekilden de görüldüğü üzere analitik sinyaller 5 mg L⁻¹ Cu (II) derişimine kadar artmakta, sonrasında önemli bir değışiklik olmamaktadır. 1 mg L⁻¹ Cu (II) derişimine kadar sinyaller lineer olarak artmakta ve bu derişimden sonra sinyallerde önemli bir değışiklik olmamaktadır. Elde edilen bu verilere göre bakır için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 3.16. 0.1-1 mg L⁻¹ Cu(II) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.4.9. Matriks Etkisinin İncelenmesi

Doğal numunelerde bulunan, girişim yaptığı düşünölen türlerden 0.2 mg L⁻¹ Cu(II) iyonları içeren 100 mL'lik model çözeltilere eklendi ve optimize koşullar altında sırayla on- line ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak sonuçlar alındı. Bu sonuçlar Tablo 3.2' de verilmiştir (pH=6, n=3).

Tablodan da görüldüğü üzere bakır iyonunun incelenen iyonlardan önemli ölçüde etkilenmediği görölmüştür. Bazı istisnalar dışında bakırın geri kazanımı genelde kantitatifdir.

Tablo 3.2. Cu(II) iyonlarının geri kazanılmasında matriks iyonlarının etkisi

İyon	İyon Kaynağı	Tolere Edilebilir Derişim(mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaCl	2500	100 ± 3 ^a
K ⁺	KCl	500	101 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	250	107 ± 2
Mg ²⁺	MgCl ₂ .6H ₂ O	250	99 ± 2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	500	100 ± 3
Cl ⁻	NaCl	1000	99 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	94 ± 2
Zn ²⁺	Çinko Tozu	10	101 ± 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	102 ± 3
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	10	102 ± 4
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100 ± 2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	76 ± 1
Fe ³⁺	FeCl ₃	5	82 ± 3

^a Ortalama ± Standart Sapma

3.4.10. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Optimum şartlar belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak (pH, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızları, reçine miktarı, elüsyon süresi) CAS ile doyurulmuş Amberlite XAD-1180 dolgulu mini kolondan analit iyonlarını içeren model çözeltiler geçirilerek çalışmanın analitik olarak değerlendirilebilmesi için sonuçların tekrarlanabilirliği, gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü gibi parametreler belirlendi.

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmanın hesaplanması için 0.2 mg L⁻¹ Cu(II) içeren (n=10) model çözeltiler kullanıldı. Gözlenebilme sınırının hesaplanması için 20 kör çözeltilerin on line sistem ile analizi yapıldı ve $3S_{\text{kör}}/b$ (elde edilen sinyallerin standart sapmasının üç katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünerek) değerinden 1.0 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. Zenginleştirme faktörü ise zenginleştirme yapmadan direk FAAS'de ölçülen absorbans değerlerinden elde edilen ve on-line

zenginleştirme yaparak FAAS’de ölçülen absorbands değerlerinden elde edilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranından elde edildi [13]. Bu amaç doğrultusunda zenginleştirme öncesi kalibrasyon için 0.5 -5.0 mg L⁻¹’lik çözeltiler doğrudan FAAS’ye verilerek sinyaller alındı. Zenginleştirme sonrası için 10 -100 µg L⁻¹’lik örnek çözeltiler hazırlandı ve reçine dolgulu mini kolona gönderildi, elüent içeriği FAAS’de kaydedildi.

Doğrudan ölçüm $A = -0.0002 + 0.029 C$ ($r = 0.9997$)

Zenginleştirme basamakları uygulandığında $A = -0.0015 + 1.630 C$ ($r = 0.9992$)

Zenginleştirme faktörü doğruların eğimleri oranından $1.630 / 0.029 = 56$ olarak bulundu.

Sonuçlar Tablo3.3’ de verilmiştir.

Tablo 3.3. Yöntemin analitik parametreleri

	Cu (II)
Zenginleştirme süresi ,min	3.5
Zenginleştirme faktörü	56
Örnek verme frekansı , h ⁻¹	14
Örnek miktarı, mL	18
Elüent miktarı, µL	800
Gözlenebilme sınırı, µg L ⁻¹	1.0
Tayin sınırı, µg L ⁻¹	3.4
%Bağıl standart sapma	1.2
Lineer doğru denklemi	$A = -0.0015 + 1.630 C$
Korelasyon katsayısı	0.9992

3.4.11. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla sertifikalı referans madde ile çalışıldı. Bu amaçla geliştirilen bu yöntem TMDA 54.4 göl suyu sertifikalı referans maddesine uygulandı. Göl suyu SRM örneğinden 25 mL alınarak saf su ile 100 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltinin pH’sı 6 olacak şekilde ayarlandı. Optimize koşullar altında geliştirilen yöntem uygulandı ve sonuçlar Tablo 3.4’ de verilmiştir.

Tablo 3.4. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (n=3)

Referans madde	Sertifikalı değer (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	% Geri kazanma
TMDA 54.4 Göl Suyu	443 ± 4	416 ± 1	94 ± 1

3.4.12. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem çeşme suyu, kaynak(şişe) suyu, göl suyu ve deniz suyu olmak üzere dört farklı su numunesine uygulandı. Çeşme suyu Analitik Araştırma II laboratuvarından, şişe suyu marketten, göl suyu numunesi Kayseri İncesu'dan, deniz suyu numunesi ise Mersin Kumkuyu'dan alındı. Göl suyu ve deniz suyu numuneleri analiz öncesi selüloz membran filtreden süzüldü.

Çeşme suyu ve kaynak suyu numunelerinden 100 mL; göl suyu numunesinden 50 mL alındı. Deniz suyu örneğinden ise 25 kat seyreltilmiş örnekler alındı. Bu örneklerle bilinen miktarlarda analit ilave yapıp, çözelti pH ları 6 olacak şekilde ayarlandıktan sonra mini kolondan geçirilip, geliştirilen yöntem uygulandı. Analiz sonuçları Tablo 3.5' de görülmektedir.

Tablo 3.5. Çeşitli su numunelerinde Cu(II) analizi sonuçları (n=3)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% Geri Kazanma
Çeşme suyu	0	- ^b	
	0.20	0.20 ± 0.01^a	100 ± 5
	0.40	0.41 ± 0.04	102 ± 2
Kaynak suyu	0	- ^b	
	0.10	0.10 ± 0.01	100 ± 3
	0.20	0.19 ± 0.01	95 ± 3
Göl suyu	0	0.01 ± 0	
	0.20	0.22 ± 0.01	105 ± 4
	0.30	0.33 ± 0.02	107 ± 5
Deniz suyu	0	- ^b	
	0.10	0.11 ± 0.01	110 ± 7
	0.20	0.21 ± 0.02	102 ± 7

^b Gözlenebilme sınırının altında ; ^a Ortalama $\pm$ Standart sapma

3.5. Şelat Yapıcı Reçine ve On-line Katı Faz Ekstraksiyonu /Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Çeşitli Örneklerde Gümüş Tayini

Bu çalışmada N,N'-dipropiyonitril metakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit şelat yapıcı reçinesi sentezlendi ve reçinenin karakterizasyonu, IR ve elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Ag (I) iyonunun zenginleştirilmesi ve tayini için bazı parametreler optimize edildi. Optimum koşullar altında yöntemin analitik parametreleri de belirlendi. Yöntem şişe suyu, anot çamuru ve yanık kreminde gümüş tayini için uygulandı. Yöntemin doğruluğunu teyit etmek için standart referans madde analizi yapıldı. FAAS'de elde edilen sinyaller pik alanı olarak kaydedildi [102]. Ayrıca bu çalışmada kullanılan zamanlayıcı parametreleri aşağıdaki gibidir.

Z1 Basamak: 1 (Örnek)

Z4 Basamak: 10 (Yıkama)

Z2 Basamak: 11 (Yıkama)

Z5 Basamak: 12 (Tampon)

Z3 Basamak: 2 (Elüent)

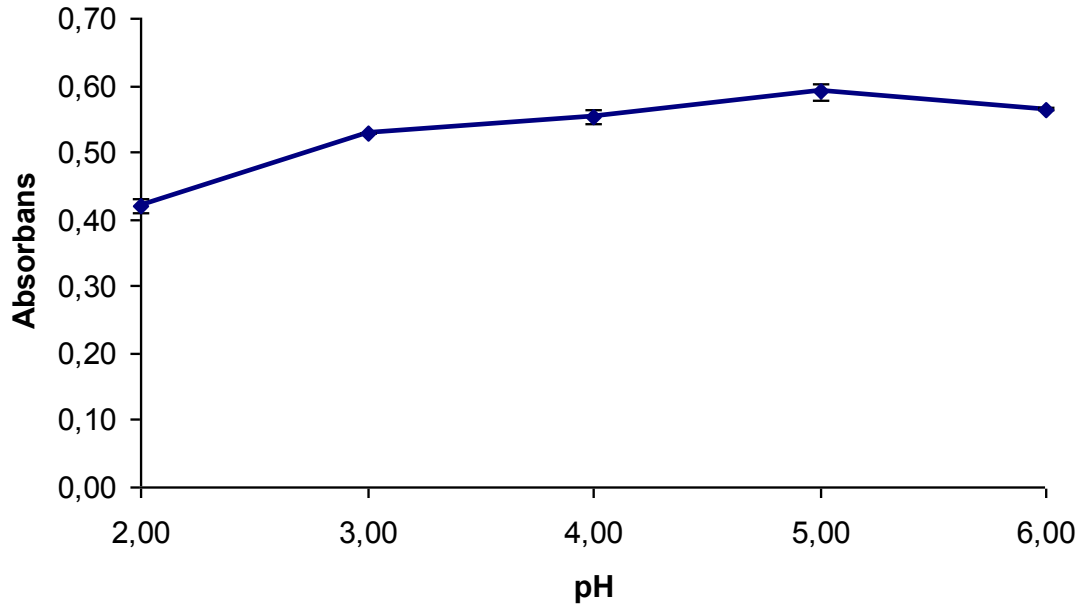
Sinyal tipi: Pik Alanı

3.5.1. Reçinenin Hazırlanması

Mini kolon dolgu maddesi olarak sentezlenen polimer kullanıldı. Polimer etüvde kurutulduktan sonra 25 mg tartılıp mini kolona alındı ve üzerinden bol miktarda saf su geçirildi. Mini kolonun (2 cm uzunluğunda ve 2.6 mm iç çapında) alt kısmı cam pamuğu ile kapatıldı.

3.5.2. pH Etkisi

Mini kolona yüklenmiş şelat yapıcı reçinede Ag(I)'in tutunmasına pH'ın etkisini incelemek amacıyla $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ Ag(I) içeren model çözeltilerin pH'ı ilgili tampon çözeltilerle istenen pH'a 2-6 aralığında ayarlandıktan sonra hacimleri 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiler peristaltik pompa(PP1) vasıtasıyla reçine üzerinden belli bir akış hızında geçirilerek, Ag(I)' in reçine üzerinde tutunması sağlandı. Ardından belli bir akış hızında 2 M HNO_3 peristaltik pompa(PP2) ile reçine üzerinden geçirilerek zenginleştirilen Ag(I) elüe edildi ve tayini alevli AAS ile yapıldı.FAAS'de elde edilen sinyaller pik alanı olarak kaydedildi (n=3). Sonuçlar Şekil 3.17' de görülmektedir.



Şekil 3.17. Ag (I) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH nın etkisi

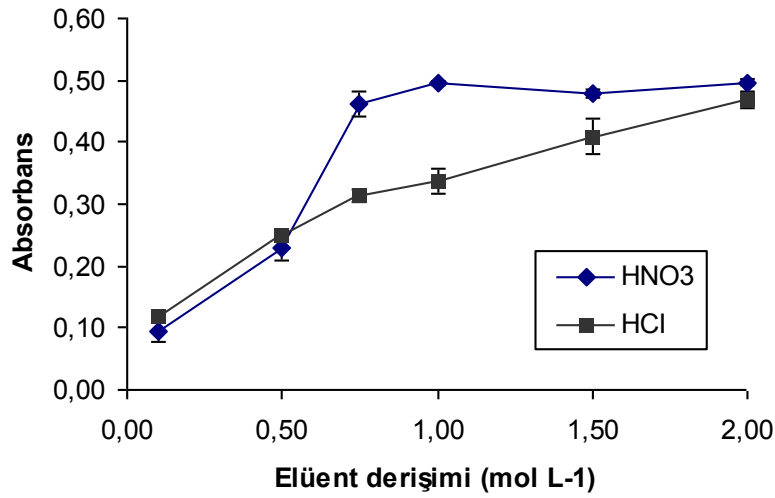
Elde edilen sonuçlardan çalışma pH sı 5 olarak seçilmiştir.

3.5.3. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

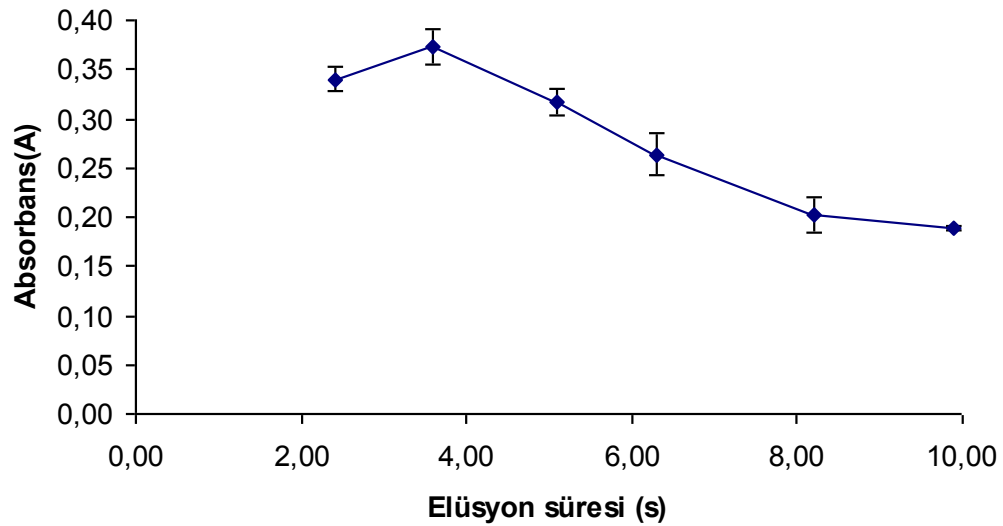
Kolonda pH 5’de tutunmuş Ag(I) iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan değişik derişimlerdeki HCl ve HNO₃ çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirildi ve sinyaller kaydedildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.18’ de görülmektedir (n=3). Buna göre elüentin 1 M HNO₃ olmasına karar verilmiştir.

3.5.4. Elüsyon Süresi

Beş kanallı zamanlayıcı üzerinde bulunan elüent zamanlayıcısının kadranı basamaklı olarak artırılıp, 1 M HNO₃ ile elüsyonlar gerçekleştirilerek elüsyon zamanı tarandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.19’ da gösterilmiş olup buna göre zamanlayıcıda 3,6 saniye süren 2. basamak optimum elüsyon süresi olarak seçildi (n=3).



Şekil 3.18. Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent derişimi ve cinsinin etkisi($C_{Ag} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$)



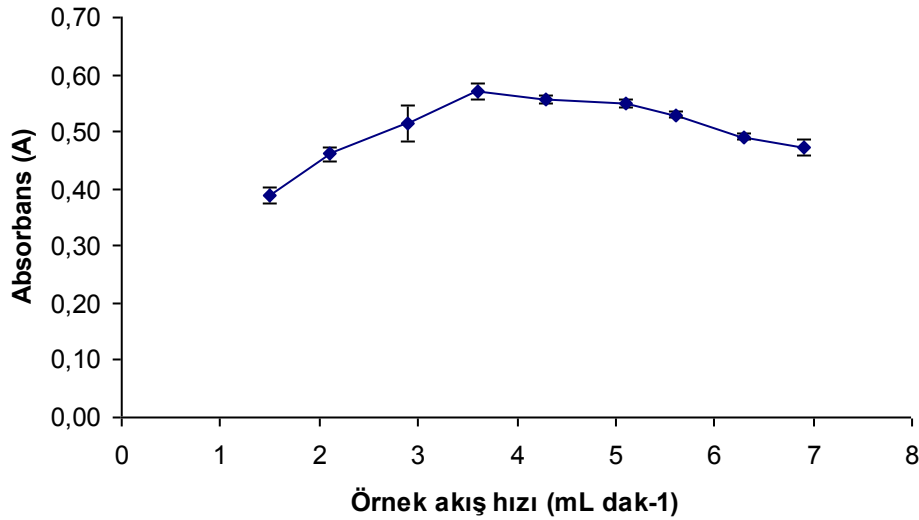
Şekil 3.19. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi. ($C_{Ag} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$)

3.5.5. Örnek ve Elüent Akış Hızı

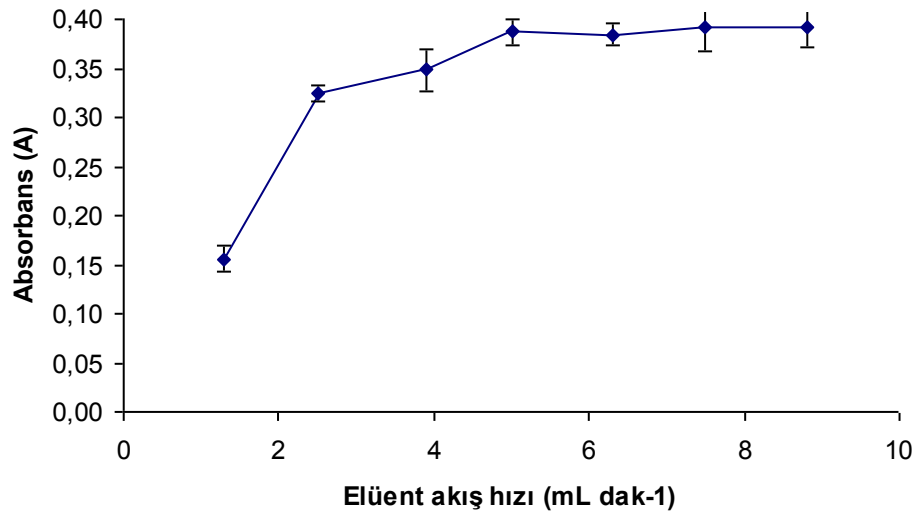
Örnek akış hızını belirlemek amacıyla pH'sı 5 olan 0.2 mg L^{-1} Ag (I) iyonu içeren 100 mL'lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan PP1 vasıtasıyla 1.5 - 6.9 mL min^{-1} akış hızlarında geçirildi. Tutunan analit iyonları 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu. Şekil 3.20' de örnek akış hızlarına göre absorbans değerleri görülmektedir ($n=3$).

Elüent akış hızı minikolonda tutunan analit türlerinin etkin bir şekilde elüsyonu için optimize edilmesi gereken bir parametredir. Olası analit kayıpları, kirlenme, analitleri

kantitatif elüe edememe sonucunda reçinedeki analit birikimi, aşırı elüent sarfiyatı ve zaman kaybı gibi istenmeyen olayları önlemek için elüsyonda en etkin elüent akış hızının tespit edilmesi gereklidir. Bunun için yapılan çalışmada elüent olarak kullanılan 1 M HNO_3 'in bağlı olduğu peristaltik pompanın (PP2) akış hızı $1-9 \text{ mL min}^{-1}$ aralığında değiştirilerek sinyaller ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.21' de verilmiştir (n=3).



Şekil 3.20. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi ($C_{\text{Ag}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5, Elüent: 1 M HNO_3)



Şekil 3.21. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi. ($C_{\text{Ag}} = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$, pH:5, Elüent: 1 M HNO_3 , PP1: 4.3 mL min^{-1})

Elde edilen sonuçlardan gümüş için optimum örnek akış hızı 4.3 mL min^{-1} , elüent akış hızı 5 mL min^{-1} olarak seçilmiştir.

3.5.6. Matriks Etkisinin İncelenmesi

On-line gümüş zenginleştirmesi ve tayini için geliştirilen bu çalışmada artan derişimlerde girişim yaptığı düşünölen türlerden 0.2 mg L⁻¹ Ag (I) içeren çözeltilere eklendi ve son hacim 100 mL'ye ayarlandı. Mini kolondan geçirildikten sonra 1 M HNO₃ ile elüe edildi Ag (I) iyonuna ait sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu (n=3). Elde edilen sonuçlar Tablo 3.6' da verilmektedir.

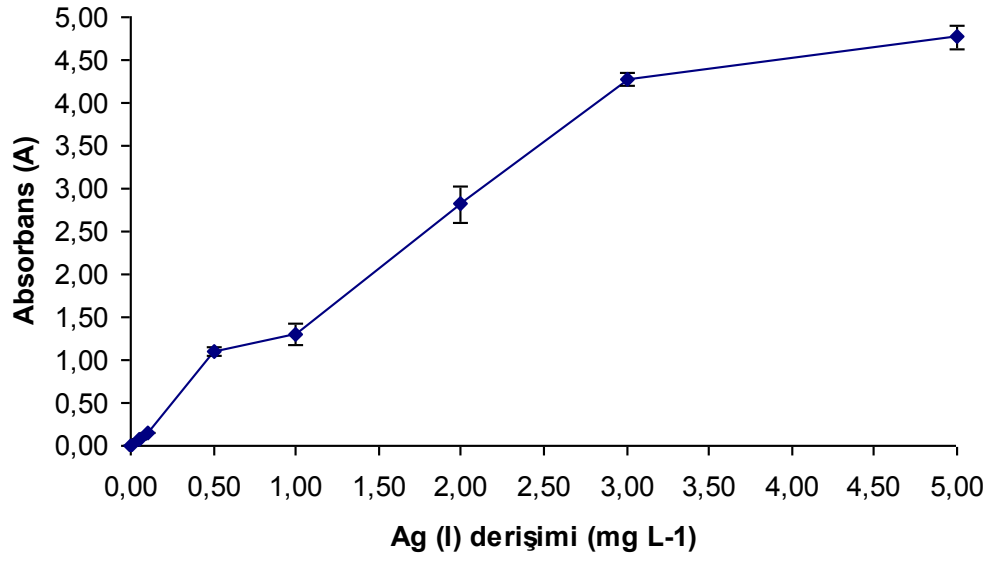
3.5.7. Analit Derişiminin Etkisi

Artan gümüş derişimi ile sinyallerin nasıl değıştiğinin belirlenmesi amacıyla artan derişimlerde Ag (I) çözeltileri hazırlayıp, optimize koşullar altında sırayla on- line ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak sonuçlar alındı. Elde edilen veriler Şekil 3.22' de sunulmuştur (n=3).

Tablo 3.6. Ag (I) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi

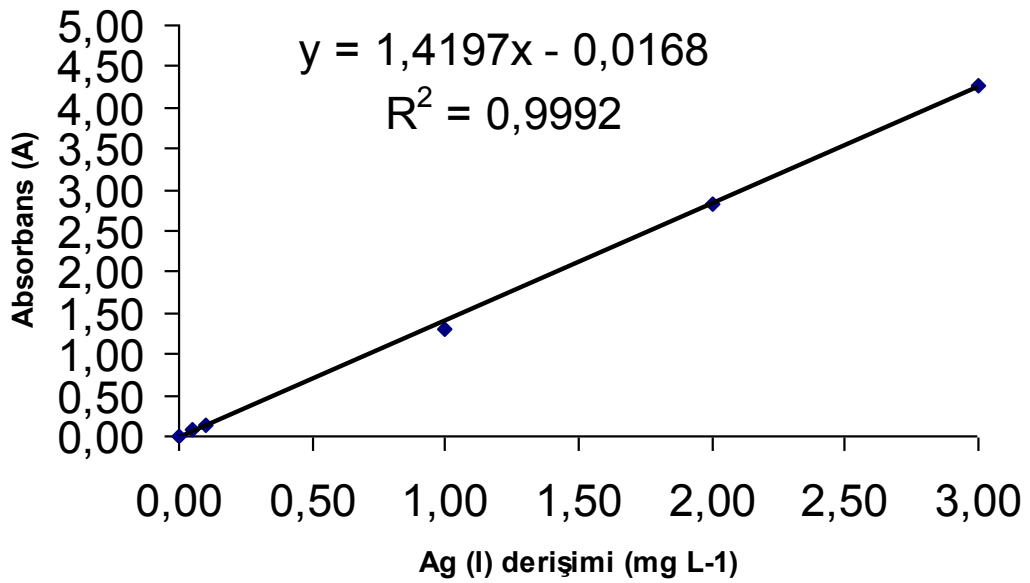
İyon	İyon Kaynağı	Tolere Edilebilir Derişim(mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaNO ₃	1000	97 ± 3 ^a
K ⁺	KNO ₃	500	103 ± 3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	50	100 ± 4
Mg ²⁺	MgCl ₂ .6H ₂ O	25	99 ± 5
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	101± 4
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	500	100 ± 3
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	250	103± 2
Cl ⁻	NaCl	1000	15 ± 1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	94 ± 1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	98 ± 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	94 ± 4
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5	96 ± 4
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	96 ± 1
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	95 ± 4
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	100 ± 4

^a Ortalama±Standart Sapma



Şekil 3.22. Gümüş derişiminin sinyallere etkisi

Şekilden de görüldüğü üzere gümüş derişimi arttıkça sinyaller artmaktadır. 3 mg L⁻¹ Ag (I) derişimine kadar sinyaller lineer olarak artmakta ve bu derişimden sonra sinyallerde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Elde edilen bu verilere göre gümüş için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 3.23. 0,05-3 mg L⁻¹ Ag (I) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.5.8. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Optimum şartlar belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak (pH, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızları, elüsyon süresi) şelat yapıcı reçine ile dolgulu mini kolondan analit iyonlarını içeren model çözeltiler geçirilerek çalışmanın analitik olarak değerlendirilebilmesi için sonuçların tekrarlanabilirliği, gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü gibi parametreler belirlendi.

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmanın hesaplanması için 0.2 mg L⁻¹ Ag(I) içeren (n=10) model çözeltiler kullanıldı. Gözlenebilme sınırının hesaplanması için 20 kör çözeltilerin on line sistem ile analizi yapıldı ve 3S_{kör}/b değerinden 2.4 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. Zenginleştirme faktörü ise zenginleştirme yapmadan direk FAAS’de ölçülen absorbans değerlerinden elde edilen ve on-line zenginleştirme yaparak FAAS’de ölçülen absorbans değerlerinden elde edilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranından elde edildi. Bu amaç doğrultusunda zenginleştirme öncesi kalibrasyon için 0.5 - 5 mg L⁻¹’lik çözeltilerle doğrudan FAAS’de sinyaller alındı. Zenginleştirme sonrası için 0.01 - 1.0 µg mL⁻¹’lik örnek çözeltiler hazırlandı ve reçine dolgulu mini kolona gönderildi, elüent içeriği FAAS’de kaydedildi.

Doğrudan ölçüm $A = -0.0025 + 0.034 C$ ($r^2 = 0.9992$)

Zenginleştirme basamakları uygulandığında $A = 0.0019 + 1.471 C$ ($r^2 = 0.9993$)

Zenginleştirme faktörü doğruların eğimleri oranından $1.471 / 0.034 = 43$ olarak bulundu.

Sonuçlar Tablo 3.7’ de verilmiştir.

Tablo 3.7. Yöntemin analitik parametreleri

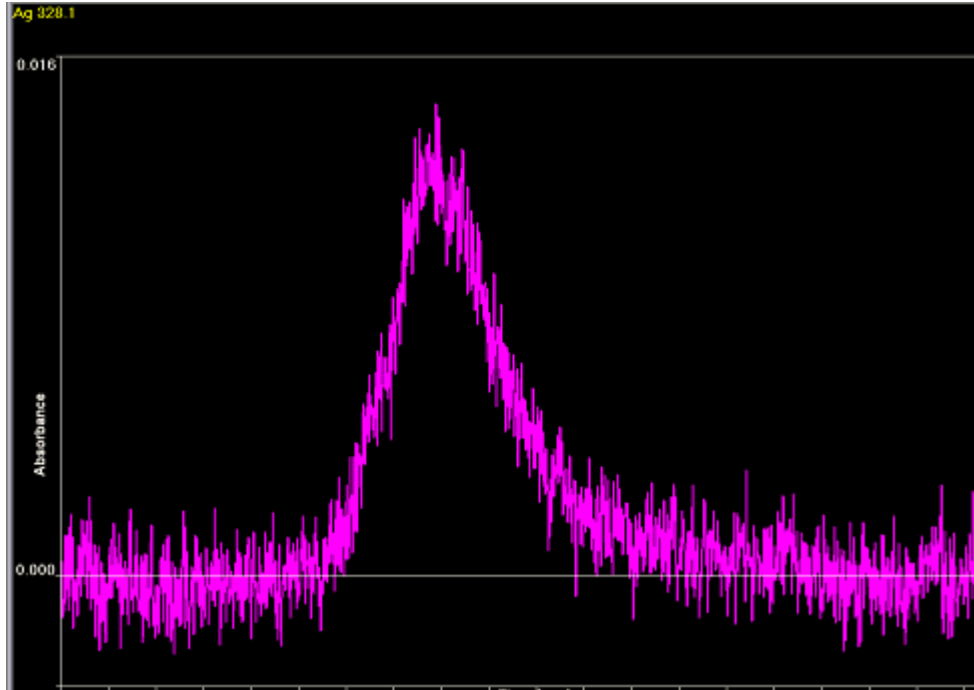
	Ag (I)
Zenginleştirme süresi ,min	3.76
Zenginleştirme faktörü	43
Örnek verme frekansı , h ⁻¹	16
Örnek miktarı, mL	10.4
Elüent miktarı, µL	300
Gözlenebilme sınırı, µg L ⁻¹	2.4
% Bağıl standart sapma	2.9
Lineer doğru denklemi	$A = 0.0019 + 1.471 C$

3.5.9. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu teyit etmek için sertifikalı referans madde ile çalışıldı. Bu amaçla geliştirilen yöntem TMDA-70 göl suyu sertifikalı referans maddesine uygulandı. Göl suyu SRM örneğinden 30 mL alındı ve pH 5 olacak şekilde hacmi 50 mL'ye ayarlandı ve geliştirilen on line zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8' de verilmiştir.

Tablo 3.8. Sertifikalı referans madde içeriğindeki Ag (I) analiz sonucu (n=3)

Referans madde	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri kazanma
TMDA -70 Göl Suyu	10.90 ± 0.13	10.50 ± 0.70	96 ± 6



Şekil 3.24. SRM içeriğindeki gümüş sinyaline ait pik

3.5.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem şişe suyu, anot çamuru ve yanık kreminde gümüş tayini için uygulandı.

Su numunesinden 50 mL alındı. pH 5 olacak şekilde ayarlandıktan sonra geliştirilen on line zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sinyaller FAAS’de pik alanı olarak okundu.

Her biri 100 mg olarak tartılan anot çamuru örnekleri 100 mL’lik beherlere alındı. Çözünürleştirmek amacıyla 10 mL kral suyu ilave edildi ve karışım ısıtıcı üzerinde kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Ardından 10 mL kral suyu ilave edilerek tekrar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntünün pH’ı 5’e getirildikten sonra saf su ile hacim 50 mL’ye tamamlandı. Geliştirilen on-line zenginleştirme yöntemi örneklerle uygulanarak sinyaller FAAS’de pik alanı olarak okundu.

Her biri 100 mg olarak tartılan krem örnekleri 100 mL’lik beherlere alındı. Örnekler 10 mL derişik HNO_3 (65%w/w) ilave edildi ve ısıtıcı üzerinde kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra tekrar 10 mL derişik HNO_3 (65%w/w) ve 2 mL H_2O_2 (% 30 w/w) ilave edildikten sonra karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Kalan kısım soğutulduktan sonra saf su ile balon jojede 50 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiden 25 kat seyreltilmiş örneklerin pH’ı 5’e getirildikten sonra optimize koşullar altında geliştirilen yöntem uygulanarak sinyaller pik alanı olarak okundu.

Yöntemimizin doğruluğu için sıvı ve katı örnekler bilinen miktarlarda analit ilave ederek geri kazanım çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9’ da verilmiştir.

Tablo 3.9. Çeşitli örneklerde Ag(I) analiz sonuçları (n=3)

Örnek	Birim	Eklenen	Bulunan	%Geri kazanma
Şişe suyu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0	- ^b	
	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	20 ± 1^a	100
	$\mu\text{g L}^{-1}$	40	40 ± 2	100
Krem	$\mu\text{g g}^{-1}$	0	1875 ± 125	
	$\mu\text{g g}^{-1}$	1250	3215 ± 100	107
	$\mu\text{g g}^{-1}$	2500	4500 ± 25	105
Anot çamuru	$\mu\text{g g}^{-1}$	0	30 ± 2	
	$\mu\text{g g}^{-1}$	25	55 ± 3	100
	$\mu\text{g g}^{-1}$	50	78 ± 1	96

^b Gözlenebilme sınırının altında^a Ortalama $\pm$ Standart sapma

Katı örneklerle ait elimizde SRM örneği olmadığından yöntemimizin doğruluğunu teyit etmek amacıyla anot çamurundaki Ag (I) içeriği doğrudan Grafit Fırınli AAS ile tayin edildi. Alınan sonuç on line zenginleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen Ag (I) içeriği ile uyum içindedir. (Ag (I): $31 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) (n=3)

3.6. Şelat Yapıcı Reçine ve On-line Katı Faz Ekstraksiyonu /Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Çeşitli Örneklerde Palladyum Tayini

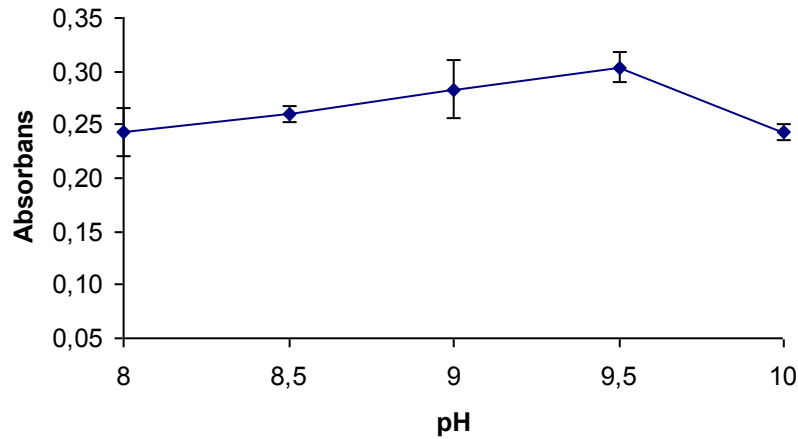
Bu çalışmada akışa enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyon yöntemi ile paladyumun zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinine dayalı bir metod geliştirildi. Metod 25 mg Poli (N,N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonikası) şelat yapıcı reçine içeren mini kolonda Pd (II) iyonunun tutunması ve 1.5 M HCl ile elüe edilmesine dayanmaktadır. Geliştirilen yöntem için pH, elüe edicinin cinsi ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı, elüsyon süresi ve girişim yapan türlerin etkisi gibi parametreler optimize edildi. Optimize koşullarda yöntemin analitik parametreleri de belirlendi ve geliştirilen yöntem şişe suyu ve katalitik konvertörde

palladyum tayini için uygulandı [102]. Ayrıca bu çalışmada kullanılan zamanlayıcı parametreleri aşağıdaki gibidir.

Z1 Basamak: 1 (Örnek)	Z4 Basamak: 10 (Yıkama)
Z2 Basamak: 11 (Yıkama)	Z5 Basamak: 12 (Tampon)
Z3 Basamak: 2 (Elüent)	Sinyal tipi: Pik Alanı

3.6.1 pH Etkisi

Şelat yapıcı reçinede Pd (II)'nin tutunmasına pH'ın etkisini incelemek amacıyla $0.3 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) içeren model çözeltilerin pH'ı 6-10 aralığında ilgili tampon çözeltilerle istenen pH'a ayarlandıktan sonra hacimleri 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiler peristaltik pompa(PP1) vasıtasıyla reçine üzerinden belli bir akış hızında geçirilerek, Pd (II)'nin reçine üzerinde tutunması sağlandı. Ardından belli bir akış hızında 2 M HNO_3 peristaltik pompa(PP2) ile reçine üzerinden geçirilerek zenginleştirilen Pd (II) elüe edildi ve tayini alevli AAS ile yapıldı. Sinyaller pik alanı olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.25' de verilmiştir (n=4).

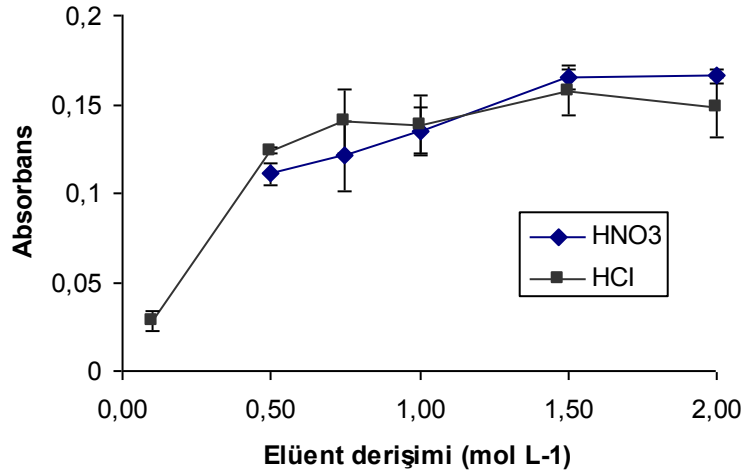


Şekil 3.25. Pd (II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH nın etkisi

3.6.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Mini kolona yüklenmiş reçinede pH 9.5'da tutunabilen Pd (II) iyonlarının geri kazanılabilmesi için değişik elüentlerle çalışmalar yapılarak uygun elüent belirlenmeye çalışıldı. Bunun için 100 mL'lik pH'sı 9.5 olan $0.3 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) iyonu içeren model çözeltiler mini kolondan geçirildi. Kolonda tutunan analitleri geri almak elüe edici

olarak 0.1 M, 0.5 M, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M HNO_3 ve 0.1 M, 0.5 M, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M HCl çözeltileri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.26’ da verilmiştir (n=4).

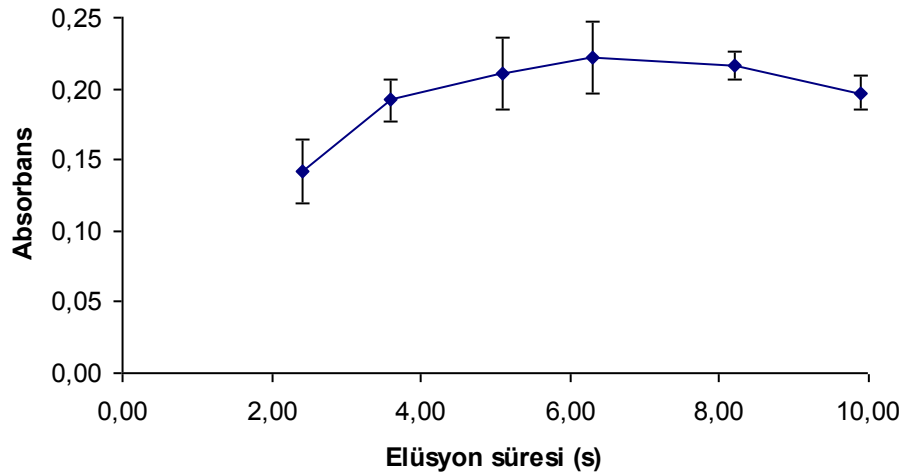


Şekil 3.26. Pd (II) iyonlarının geri kazanılmasında elüent derişimi ve cinsinin etkisi($C_{\text{Pd}} = 0.3 \text{ mg L}^{-1}$)

Elde edilen sonuçlardan elüentin 1.5 M HCl olmasına karar verilmiştir.

3.6.3. Elüsyon Süresinin Etkisi

Beş kanallı zamanlayıcı üzerinde bulunan elüent zamanlayıcısının kadranı basamaklı olarak artırılıp, 1.5 M HCl ile elüsyonlar gerçekleştirilerek elüsyon zamanı tarandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.27’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 3,6 saniye süren 2. basamak optimum elüsyon süresi olarak seçildi (n=4).



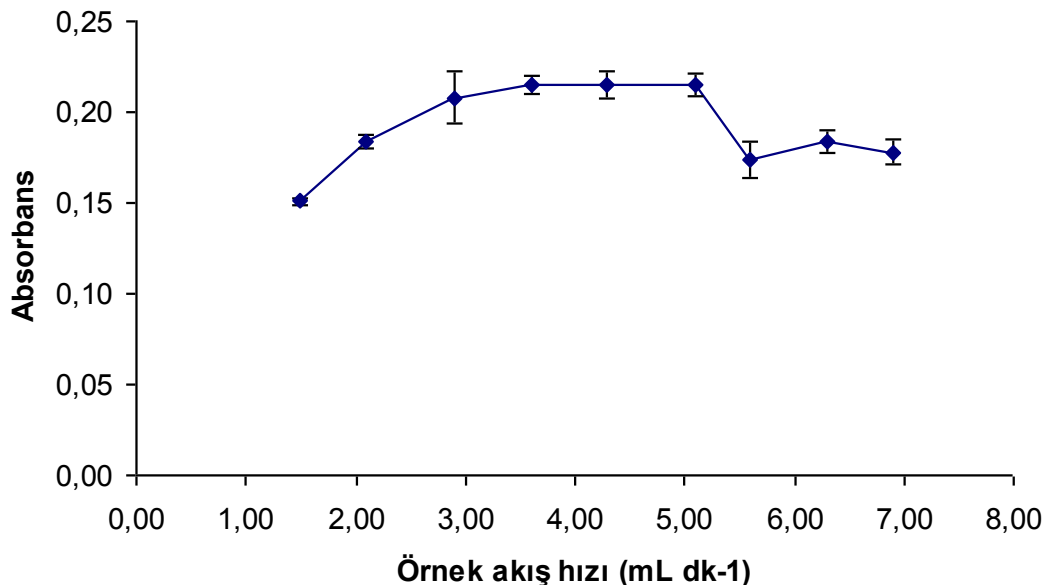
Şekil 3.27. Elüsyon süresinin analit sinyallerine etkisi. ($C_{\text{Pd}} = 0.3 \text{ mg L}^{-1}$ pH: 9.5, Elüent: 1.5 M HCl)

Sonuç olarak, zenginleştirilen Pd(II) peristaltik pompa(PP2) kullanılarak 1.5 M HCl ile 3.6 saniye süre ile elüe edilmektedir.

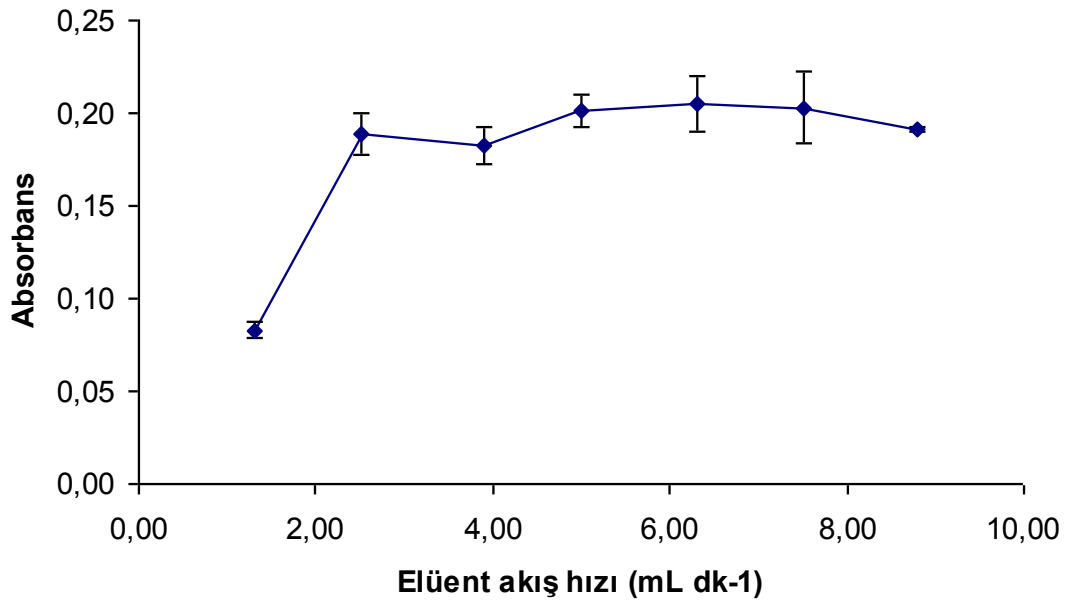
3.6.4. Örnek Akış Hızı ve Elüent Akış Hızının Etkisi

Örnek akış hızı ve elüent akış hızı peristaltik pompalarla sağlandığından her iki parametre için de optimum akış hızı tarandı. Bu amaçla 100 mL'lik pH'sı 9.5 olan $0.3 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) iyonu içeren model çözeltiler örneğin bağlı olduğu pompanın (PP1) akış hızı 1.5 – 6.9 mL/dk aralığında değiştirilerek mini kolondan geçirildi. Sinyaller pik alanı olarak ölçüldü. Sonuçlar Şekil 3.28' de görülmektedir (n=4).

Elüsyon süresi belirlendikten sonra elüent akış hızının absorbansa etkisi incelendi. Bu amaçla elüent olarak kullanılan 1.5 M HCl 'in bağlı olduğu peristaltik pompanın (PP2) akış hızı 1 - 9mL/dk aralığında değiştirilerek sinyaller pik alanı olarak ölçüldü. Sonuçlar Şekil 3.29' da görülmektedir (n=4).



Şekil 3.28. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi ($C_{\text{Pd}} = 0.3 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 9.5, Elüent: 1.5 M HCl)



Şekil 3.29. Elüent akış hızının analit sinyallerine etkisi ($C_{Pd} = 0.3 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 9.5, Elüent: 1.5 M HCl, PP1: 4.3 mL min^{-1})

Elde edilen sonuçlardan palladyum için optimum örnek akış hızı 4.3 mL min^{-1} , elüent akış hızı 5 mL min^{-1} olarak seçilmiştir. Elüentin bağlı olduğu pompanın bu akış hızında 3.6 saniyelik elüsyon süresinde $300 \text{ }\mu\text{L}$ elüent harcanmaktadır.

3.6.5. Matriks Etkisinin İncelenmesi

Geliştirilen akışa enjeksiyon sistemde palladyumun katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve tayini için yapılan bu çalışmada girişim yaptığı düşünülen türlerin eklendiği pH'sı 9.5'a ayarlanmış 0.3 mg L^{-1} Pd (II) içeren 100 mL 'lik model çözeltiler şelat yapıcı reçine dolgulu mini kolondan geçirildi. Elüsyon 1.5 M HCl ile gerçekleştirildi. Elüent içeriği FAAS'de pik alanı olarak okundu ($n=3$). Elde edilen sonuçlar Tablo 3.10' da görülmektedir.

Tablo 3.10. Pd (II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi

İyon	İyon Kaynağı	Tolere Edilebilir Derişim(mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaNO ₃	2500	100 ± 1 ^a
K ⁺	KNO ₃	1000	136 ± 1
		1000	102 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	75	101 ± 1
Mg ²⁺	MgCl ₂ .6H ₂ O	50	99 ± 2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	104 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	100	102± 3
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	100	98 ± 3
Cl ⁻	NaCl	1000	103 ± 4
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	102 ± 3
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	102 ± 3
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	99 ± 3
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	10	99 ± 1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	96 ± 3
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	101 ± 1
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	10	101 ± 3

^a Ortalama±Standart Sapma

Tablodan da görüldüğü gibi potasyum dışında incelenen diğer iyonların palladyum iyonunun geri kazanma verimine önemli etkileri bulunmamaktadır. Potasyum analit sinyalleri üzerine artırıcı etki yapmaktadır. Bu etkiyi azaltmak için potasyumu maskeleyici bir reaktif kullanıldı. Bunun için %1(w/v)' lik trisodyumkobalt -3-hekzanitrit çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 0.3 µg mL⁻¹ Pd (II) iyonu içeren model çözeltilere artan hacimde eklenerek potasyumun etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.11' de görülmektedir.

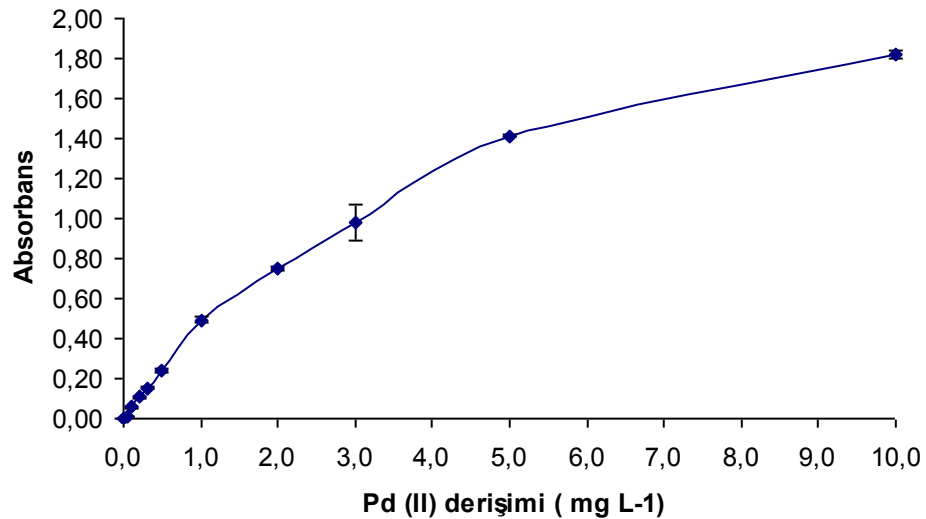
Tablo 3.11. Maskeleyici kullanıldığında Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

K^+ Derişimi($mg L^{-1}$)	Maskeleyici mL %1(w/v)'lik	Geri kazanma (%)
500	1	118 ± 2
500	2	104 ± 2
1000	2	102 ± 2

Tablodan da görüldüğü gibi $0.3 \mu g mL^{-1}$ Pd (II) iyonu içeren çözeltiye 2 mL maskeleyici eklendiğinde $1000 mg L^{-1}$ K^+ derişimi için palladyumun geri kazanımı kantitatifdir.

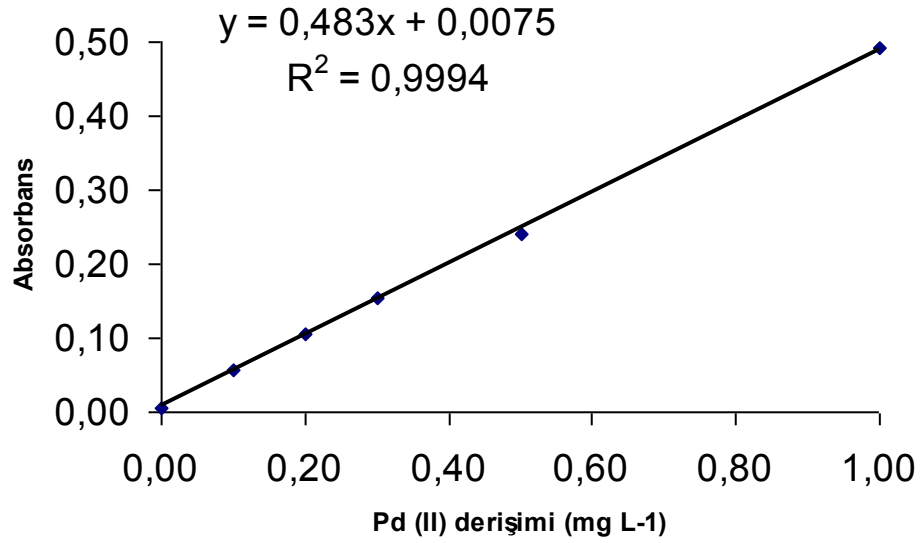
3.6.6. Analit Derişiminin Etkisi

Artan palladyum derişimi ile sinyallerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi amacıyla artan derişimlerde Pd (II) çözeltileri hazırlayıp, optimize koşullar altında sırayla on- line ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak sonuçlar alındı. Elde edilen veriler Şekil 3.30' da sunulmuştur (n=3).



Şekil 3.30. Palladyum derişiminin sinyallere etkisi

Şekilden de görüldüğü üzere palladyum derişimi arttıkça sinyaller artmaktadır. $1 mg L^{-1}$ Pd (II) derişimine kadar sinyaller lineer olarak artmakta ve bu derişimden sonra lineerlik bozulmaktadır.. Elde edilen bu verilere göre palladyum için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 3.31. 0.1- 1 mg L⁻¹ Pd (II) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.6.7. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmanın hesaplanması için 0.3 mg L⁻¹ Pd (II) içeren (n=10) model çözeltiler kullanıldı. Gözlenebilme sınırının hesaplanması için 20 kör çözeltilerin on line sistem ile analizi yapıldı ve 3S_{kör} (20 kör çözeltilerin analizinden elde edilen standart sapma değerinin üç katı) değerinden 1.7 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. Zenginleştirme faktörü ise zenginleştirme yapmadan direk FAAS’de ölçülen absorbans değerlerinden ve on-line zenginleştirme yaparak FAAS’de ölçülen absorbans değerlerinden elde edilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranından elde edildi. Bu amaç doğrultusunda zenginleştirme öncesi kalibrasyon için 1 - 12 mg L⁻¹’lik çözeltilerle doğrudan FAAS’de sinyaller alındı. Zenginleştirme sonrası için 0.05 - 1.0 µg mL⁻¹’lik örnek çözeltiler hazırlandı ve reçine dolgulu mini kolona gönderildi, elüent içeriği FAAS’de kaydedildi.

Doğrudan ölçüm $A = 0.0023 + 0.008 C$ ($r^2 = 0.9992$)

Zenginleştirme basamakları uygulandığında $A = -0.0041 + 0.456 C$ ($r^2 = 0.9993$)

Zenginleştirme faktörü doğruların eğimleri oranından $0.456 / 0.008 = 57$ olarak bulundu.

Tablo 3.12. Yöntemin analitik parametreleri

	Pd (II)
Zenginleştirme süresi ,min	3.76
Zenginleştirme faktörü	57
Örnek verme frekansı , h ⁻¹	16
Örnek miktarı, mL	10.4
Elüent miktarı, µL	300
Gözlenebilme sınırı, µg L ⁻¹	1.7
%Bağıl standart sapma	2.8
Lineer doğru denklemi	A= -0.0041 + 0.456 C

3.6.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem şişe suyu ve katalitik konvertörde palladyum tayini için uygulandı. Su numunesinden 50 mL alındı. pH 9.5 olacak şekilde ayarlandıktan sonra geliştirilen on line zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sinyaller FAAS’de pik alanı olarak okundu.

Her biri 50 mg olarak tartılan konvertör örnekleri 100 mL’lik beherlere alındı. Çözünürleştirmek amacıyla 20 mL kral suyu ilave edildi ve karışım ısıtıcı üzerinde kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Ardından 20 mL kral suyu ilave edilerek tekrar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntünün pH’ı 9.5’e getirildikten sonra saf su ile hacim 100 mL’ye tamamlandı. Geliştirilen on-line zenginleştirme yöntemi örneklerle uygulanarak sinyaller FAAS’de pik alanı olarak okundu.

Yöntemimizin doğruluğu için sıvı ve katı örneklerle bilinen miktarlarda analit ilave ederek geri kazanım çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.13’ de verilmiştir.

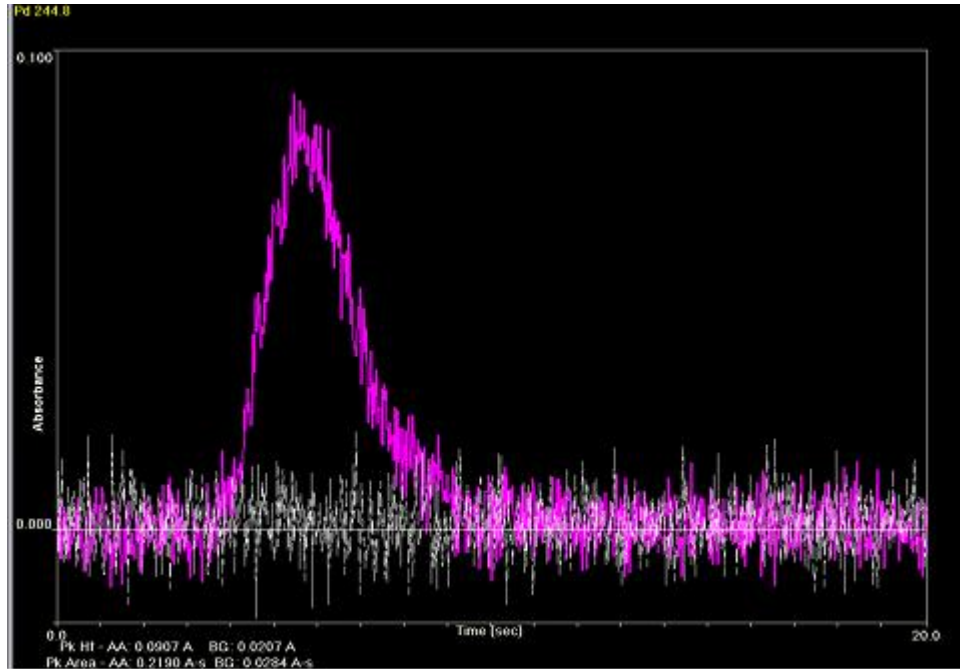
Tablo 3.13. Çeşitli örneklerde Pd (II) analiz sonuçları

Örnek	Birim	Eklenen	Bulunan	% Geri kazanma
Şişe suyu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0	- ^b	
	$\mu\text{g L}^{-1}$	50	47 ± 1^a	94
	$\mu\text{g L}^{-1}$	80	75 ± 2	94
Katalitik konvertör	$\mu\text{g g}^{-1}$	0	940 ± 2	
	$\mu\text{g g}^{-1}$	100	1040 ± 14	100
	$\mu\text{g g}^{-1}$	200	1136 ± 60	98

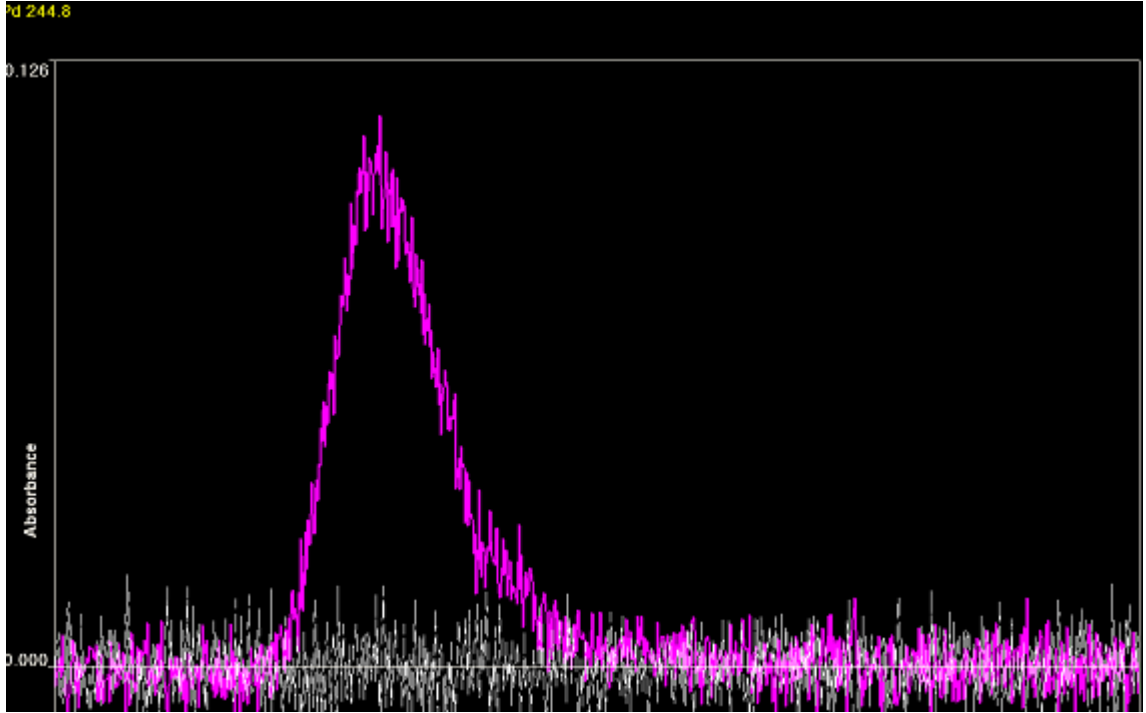
^b Gözlenebilme sınırının altında

^a Ortalama $\pm$ Standart sapma

Palladyuma ait elimizde SRM örneği olmadığından yöntemimizin doğruluğunu teyit etmek amacıyla katalitik konvertördeki Pd (II) içeriği doğrudan Grafit Fırınlı AAS ile tayin edildi. Alınan sonuç on line zenginleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen Pd (II) içeriği ile uyum içindedir. (Pd (II): $942 \pm 5 \mu\text{g g}^{-1}$) (n=3)



Şekil 3.32. Katalitik konvertörde palladyum sinyaline ait pik



Şekil 3.33. Katalitik konvertörde ortama 0.1 mg L^{-1} Pd (II) eklendiğinde okunan sinyale ait pik

Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde son yıllarda yapılan bazı on-line (sürekli sistem) ve FIA çalışmaları:

Şahan ve arkadaşları, çevresel örneklerde bizmutu on-line ayırma ve önderiştirme yöntemiyle tayin etmişlerdir [92].

Şahan ve Şahin, yüksek tuz içerikli örneklerde Pb (II)' yi otomasyonlu katı faz ekstraksiyonu ile kombine edilmiş ETAAS ile tayin etmişlerdir [93].

Şahan ve Şahin, su örneklerinde Cd(II)' yi on-line zenginleştirip, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir [94].

Saçmacı ve arkadaşları, yeni bir adsorbanı paladyumun on-line ayırma, önderiştirme ve tayini için kullanmışlardır [95].

Yılmaz ve arkadaşları, sentezlenmiş şelat yapıcı reçineyi Zn (II)'nin on-line zenginleştirme ve tayini için kullanmışlardır [96].

Daşbaşı ve arkadaşları, kurşunu on-line ayırma ve zenginleştirme yöntemiyle tayin etmişlerdir [97].

Daşbaşı ve arkadaşları, yeni bir şelat yapıcı reçineyi Ag (I)'in on-line ayırma, önderiştirme ve tayini için kullanmışlardır [98].

Saçmacı ve arkadaşları, yeni bir adsorbanı paladyumun on-line ayırma, önderiştirme ve tayini için kullanmışlardır [99].

Şahan ve arkadaşları, çeşitli örneklerde kromu on-line sistemle türleme yöntemiyle tayin etmişlerdir [100].

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Birinci çalışmamızda akışa enjeksiyonlu FAAS sistemi ile bakır tayini için yeni bir metod geliştirilmiştir. Mini kolon dolgu maddesi olarak CAS ile doyurulmuş Amberlite XAD-1180 reçinesi kullanılmıştır. Sistemde tüm ayırma ve zenginleştirme basamakları otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. Sistemin kullanımı kolay ve hızlıdır. Geliştirilen bu sistem hazır cihazlara göre daha ucuz ve fonksiyoneldir. Ayrıca farklı ayırma ve zenginleştirme tekniklerine uygulanabilir şekilde dizayn edilmiştir. Sistem yardımıyla laboratuvarda saatler süren analiz öncesi işlemler dakikalar içerisinde gerçekleştirilebilmektedir. Oluşturulan sistem, son derece hızlı ve duyarlı bir şekilde su örneklerinde bakır analizine imkan tanımış ve reçinemiz en az 400 kez kullanılmıştır.

Çalışmanın ortam pH'sı analit iyonlarının geri kazanılmasında önemli rol oynamaktadır. Bu amaçla 4-8 pH larda hazırlanmış 0.2 mg L^{-1} Cu (II) iyonu içeren 100 mL lik model çözeltiler reçine dolgulu mini kolondan geçirilmiş, on-line sisteme kombine edilmiş FAAS'ne gönderilen elüent içerikleri pik yüksekliği olarak okunmuştur. Çalışmanın pH'sı 6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.9'da görülmektedir.

Oluşturulan sistemde reçine üzerinde tutunan analit iyonlarını elüe etmek için farklı derişimlerde elüent çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 3.10'da da görüldüğü üzere en uygun elüent 1 M HNO_3 olarak belirlenmiştir.

Örnek akış hızı belli bir zaman aralığında sistemden geçen örnek çözeltisinin hacmini belirler; ayrıca çözeltinin reçineden geçiş hızı, reçine üzerindeki aktif gruplarla analit iyonları arasındaki kompleks oluşum reaksiyon süresi ile de ilişkilidir. Akış hızı yüksek olduğunda analit iyonları ile aktif gruplar reaksiyon oluşturacak yeterli zamanı bulamadıklarından tutunma verimi de düşük olur. Düşük akış hızlarında ise örnek

sarfıyatı çok az olacağından zenginleştirme katsayısı düşer ve gözlenebilme sınırı yükselir. Bu da düşük derişimlerde tayini imkansız hale getirir. Optimizasyon için yapılan çalışmada en iyi akış hızı 5.6 mL min^{-1} olarak seçilmiştir.

Elüent akış hızı ve elüsyon süresi elüent çözeltisinin pompalandığı toplam hacim ile ilgili kavramlardır. Elüent akış hızı PP2 ile sağlanmaktadır. Şekil 3.12’ de görüldüğü üzere elüent akış hızı $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Çünkü salınımı az, tekrarlanabilirliği iyi, en yüksek sinyal bu akış hızında elde edilmiştir. Bu akış hızında 6,3 saniye süre ile elüent pompalanmakta ve $800 \mu\text{L}$ elüent harcanmaktadır.

Analit sinyallerine reçine miktarının etkisinin araştırılması amacıyla 5- 60 mg arasındaki reçineler kolona doldurularak tarama yapılmıştır. Şekil 3.14’ de görüldüğü üzere sistemde kullanılacak mini kolon dolgu maddesi 50 mg olarak seçilmiştir.

Cu (II) iyonlarının gerçek örneklerde analizini etkileyeceği düşünülen çeşitli iyonların girişim etkisinin incelenmesi amacıyla bazı iyonların değişik derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonlardan belli derişimlerde 0.2 mg L^{-1} Cu (II) iyonu içeren pH’ ı 6 olan 100 mL lik model çözeltilere eklenerek analit iyonlarının geri kazanımına bakılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2’ de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere bakır iyonunun incelenen iyonlardan önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür. Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonları dışında bakırın geri kazanımı genelde kantitatifdir. Bu iyonlar da CAS ile renkli şelatlar oluşturmaktadır [88].

Yöntemin doğruluğunun test edilmesi için geliştirilen yöntem TMDA 54.4 Göl suyu standart referans maddesine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4’de görülmektedir. Bulunan değer sertifikalı değer ile uyum içersindedir.

Tüm analitik değişkenler optimize edildikten sonra gerçek örneklerin analizleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada gerçek örnek olarak çeşme suyu, şişe suyu, göl suyu ve deniz suyu örnekleri kullanılmıştır. Örnekler eklemeli ve eklemesiz çalışılmış ve % 95-110 arasında geri kazanma elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.5’ de görülmektedir.

Yöntemin % BSS 0.2 mg L⁻¹ Cu (II) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır (n= 20). Zenginleştirme faktörü için çeşitli derişimlerde yöntem uygulamadan doğrudan ve yöntem uygulayarak çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranlanarak hesaplanmıştır. Yöntemin ZF 56 , BSS % 1.2 ve GS ise 1.0 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Çalışmamızın ikinci bölümünde bulundukları ortamda düşük derişimde bulunan gümüşün zenginleştirilmesi için on-line katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ag (I) iyonlarının ayırma/ zenginleştirme basamakları on- line sistem ile otomatik olarak gerçekleştirilerek analit iyonları FAAS’ de okunmuştur. Katı faz olarak yeni sentezlenmiş şelat yapıcı polimerik bir reçine (N-N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonikası) (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) kullanılmıştır. Reçine Yozgat- Bozok Üniversitesi’nde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerik reçine ilk kez gümüş ve palladyumun on-line tayininde kullanılmıştır. Kullanılan reçine miktarı 25 mg’ dır. Kararlılığı mükemmeldir. Gümüş ve palladyumun on-line tayininde 450 kez kullanıldığında dahi adsorpsiyon özelliklerini kaybetmemiştir.

Yöntemin çalışma pH’ sını belirlemek için 2-6 pH larda hazırlanan 0.2 µg mL⁻¹ Ag(I) iyonları içeren 100 mL’ lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan geçirilerek zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Analite ait sinyaller FAAS’ de pik alanı olarak okunmuştur. Maksimum sinyal 5’ de elde edilmiştir. 5’ in üzerindeki pH larda Ag (I) hidroksitleri şeklinde çökebileceğinden sinyallerde düşme gözlenmiştir. Ayrıca Ag(I) asidik bölgede daha kararlıdır [59]. Dolayısıyla çalışma pH’ sı 5 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.17).

Örnek geçirilerek polimer (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) üzerinde tutunan Ag (I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişimlerini incelemek amacıyla çeşitli asitlerin çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 3.18’ de görüldüğü üzere 0.75-2.0 M HNO₃ derişim aralığında ölçülen sinyaller oldukça yüksektir. Bu nedenle en uygun elüent 1 M HNO₃ olarak belirlenmiştir.

Örnek akış hızı ile reçine üzerinden geçen analit miktarı ayarlanmaktadır. Örnek akış hızı PP1 ile sağlanmaktadır. Örnek akış hızını belirlemek amacıyla pH’sı 5 olan 0.2 mg L⁻¹ Ag (I) iyonu içeren 100 mL’lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan

PP1 vasıtasıyla 1.5 - 6.9 mL min⁻¹ akış hızlarında geçirildi. Tutunan analit iyonları 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu. Şekil 3.20' de görüldüğü gibi optimum örnek akış hızı 4.3 mL min⁻¹ olarak belirlenmiştir. 4.3 mL min⁻¹ dan düşük akış hızlarında daha yayvan ve yarıklı pikler gözlemlenmiştir. Örnek zenginleştirme süresince (zamanlayıcı kademe=1) yapılan değişik örnek akış hızlarında (bu işlem pompanın hızı set edilerek sağlanır) düşük akış hızlarında reçine belirlenen süre için tam doygunluğa ulaşmamıştır. Ancak 4.3 mL min⁻¹ akış hızında reçine doygunluğa ulaşmıştır. Daha yüksek akış hızlarında ise fiziksel soğurmaya (adsorpsiyona) fırsat tanınmadığından kaçak olmaya başlamıştır.

Elüent akış hızı ile elüent miktarı belirlenmektedir. Elüent akış hızını belirlemek için PP2 kullanılmıştır. Akış hızını belirlemek için yapılan çalışmada elüent olarak kullanılan 1 M HNO₃ 'in bağlı olduğu peristaltik pompanın (PP2) akış hızı 1-9 mL min⁻¹ aralığında değiştirilerek sinyaller ölçülmüş, elde edilen sonuçlar Şekil 3.21' de verilmiştir. Elüent akış hızı 5 mL min⁻¹ olarak seçilmiştir. 5 mL min⁻¹ ve üzerindeki akış hızlarında sinyallerin genelde sabit olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu akış hızından yüksek akış hızlarında alınan sinyallere ait piklerin daha yayvan ve yarıklı pikler olduğu gözlemlenmiştir. 5 mL min⁻¹ dan daha düşük akış hızlarında elüent analiti reçineden tamamen alamadığı için sinyaller düşük çıkmıştır. Elüent akış hızı arttıkça elüent analiti elüe edecektir. Fakat 5 mL min⁻¹ dan daha yüksek akış hızlarında elüent sarfiyatı olacaktır. Bu akış hızında elüsyon 3,6 saniye sürmekte ve 300 µL elüent harcanmaktadır.

Geliştirilen yöntemin optimum koşullar altında gerçek örneklerle uygulanması amaçlanmıştır. Bu nedenle girişim yaptığı düşünülen türlerden pH' sı 5 olacak şekilde ayarlanmış 0.2 mg L⁻¹ Ag (I) içeren 100 mL' lik model çözeltilere eklenmiş ve zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Polimer dolgulu mini kolondan geçirilen örneklerle ait sinyaller FAAS' de pik alanı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.6' da görülmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere gümüş iyonunun incelenen iyonlardan önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür. Gümüşün geri kazanımı genelde kantitatifdir. Yöntemin doğruluğunun test edilmesi için geliştirilen yöntem TMDA 70 Göl suyu standart referans maddesine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.8' de görülmektedir. Bulunan değer sertifikalı değer ile uyum içerisindedir. Elimizde katı örneklerle ait SRM bulunmadığı için yöntemimizin doğruluğunu teyit etmek amacıyla anot çamurundaki

Ag (I) içeriği doğrudan Grafit Fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Alınan sonuç, on line zenginleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen Ag (I) içeriği ile uyum içindedir.

Geliştirilen yöntem şişe suyu, yanık kremi ve anot çamuru örneklerine uygulanmıştır. Örnek çalışmaları eklemeli ve eklemesiz olarak yapılmıştır. Eklemeli çalışmalarda % 96-107 geri kazanma elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.9' da verilmiştir.

Yöntemin % BSS 0.2 mg L^{-1} Ag (I) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır (n= 20). Zenginleştirme faktörü için çeşitli derişimlerde yöntem uygulamadan doğrudan ve yöntem uygulayarak çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranlanarak hesaplanmıştır. Yöntemin ZF 43 , BSS % 2.9 ve GS ise 2.4 µg L^{-1} olarak bulunmuştur.

Çalışmamızın son bölümünde ise geliştirilen akışa enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Pd (II)' un şelat yapıcı reçinede (N-N'-dipropiyonitrilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonikası) (DPMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) zenginleştirilmesi ve tayini amaçlanmıştır. Bu amaçla yöntem optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Pd (II) iyonlarının reçine üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlanmasını ortamın pH' ı etkilemektedir. Yöntemin optimum pH' sını belirlemek amacıyla 6-10 pH larda hazırlanmış 0.3 µg mL^{-1} Pd (II) içeren 100 mL' lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan belli bir akış hızında geçirilerek, Pd (II)'nin reçine üzerinde tutunması sağlanmıştır. Akış enjeksiyonlu katı faz zenginleştirme sistemine kombine edilmiş FAAS' ye gönderilen elüent içeriği pik alanı olarak okunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.25' de verilmiştir. Maksimum absorbans 9.5' da elde edildiğinden optimum pH 9.5 olarak belirlenmiştir.

Elüent türü ve derişiminin şelat yapıcı reçinede tutunan Pd (II) iyonlarının geri kazanılmasına olan etkisinin incelenmesi için elüent çözeltileri kullanılmıştır. Bunun için 100 mL'lik pH'sı 9.5 olan 0.3 µg mL^{-1} Pd (II) iyonu içeren model çözeltiler mini kolondan geçirilmiş, ardından kolonda tutunan analitleri geri almak elüe edici olarak farklı derişimlerde hazırlanan HNO_3 ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Elüent içeriği akış anjeksiyona kombine edilmiş FAAS' ne gönderilerek sinyaller kaydedilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Şekil 3.26’ da verilmiştir. Maksimum absorbands(pik alanı olarak) 1.5 M HCl çözeltisinde kaydedilmiştir.

Örnek ve elüent akış hızlarını belirlemek için peristaltik pompalar kullanılmıştır. Örnek akış hızı PP1, elüent akış hızı PP2 ile sağlanmıştır. Örnek akış hızını belirlemek amacıyla 100 mL’lik pH’sı 9.5 olan $0.3 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) iyonu içeren model çözeltiler örneğin bağlı olduğu pompanın (PP1) akış hızı 1.5 – 6.9 mL/dk aralığında mini kolona gönderilerek sinyaller pik alanı olarak ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.28’ de görülmektedir. En yüksek sinyaller 3.6-5.1 mL/dk akış hızları arasında sağlanmıştır. 4.3 mL/dk akış hızından küçük akış hızlarında elde edilen sinyallere ait pikler yayvan ve çatalı olarak kaydedilmiştir. Dolayısıyla optimum örnek akış hızı 4.3 mL/dk olarak belirlenmiştir.

Elüent akış hızının belirlenmesi amacıyla elüent olarak kullanılan 1.5 M HCl ‘in bağlı olduğu peristaltik pompanın (PP2) akış hızı 1 – 9 mL/dk aralığında değiştirilerek sinyaller pik alanı olarak ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.29’ da görülmektedir. 5.0 mL/dk ve üzerindeki akış hızlarında sinyallerin pek değişmediği gözlemlenmiştir. Fakat 5.0 mL/dk’ nın üzerindeki akış hızlarında okunan sinyallere ait piklerin daha yayvan ve çatalı olduğu gözlemlenmiştir. 5.0 mL/dk’ nın altındaki akış hızlarında ise polimer üzerinde tutunan Pd (II) iyonlarının tamamını almak için yeterli elüent elde edilememektedir. Dolayısıyla optimum elüent akış hızı 5.0 mL/dk olarak belirlenmiştir. Bu akış hızında elüsyon 3,6 saniye sürmekte ve 300 μL elüent harcanmaktadır.

Geliştirilen yöntemin optimum koşullar altında gerçek örneklerle uygulanması amaçlanmıştır. Bu nedenle girişim yaptığı düşünülen türlerden pH’ sı 9.5 olacak şekilde ayarlanmış 0.3 mg L^{-1} Pd (II) içeren 100 mL’ lik model çözeltilere eklenmiş ve zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Polimer dolgulu mini kolondan geçirilen örneklerle ait sinyaller FAAS’ de pik alanı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.10’ da görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi palladyumun potasyum dışındaki incelenen iyonlardan önemli derecede etkilenmediği görülmüştür. K^+ iyonunun etkisini gidermek amacıyla, maskeleyici olarak 2 mL %1(w/v)’lik trisodyumkobalt -3-hekzanitrit çözeltisi, 0.3 mg L^{-1} Pd (II) ve 1000 mg L^{-1} K^+ içeren model çözeltilere eklendiğinde K^+ ’un Pd(II) sinyali üzerindeki artırıcı etkisi bertaraf edilerek kantitatif bir geri kazanım elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem şişe suyu ve katalitik konvertör örneklerine uygulanmıştır. Örnek çalışmaları eklemeli ve eklemesiz olarak yapılmıştır. Eklemeli çalışmalarda % 94-100 geri kazanma elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.13' de verilmiştir.

Elimizde konvertöre ait SRM bulunmadığı için yöntemimizin doğruluğunu teyit etmek amacıyla katalitik konvertördeki Pd (II) içeriği doğrudan Grafit Fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Alınan sonuç, on line zenginleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen Pd (II) içeriği ile uyum içindedir.

Yöntemin % BSS 0.3 mg L^{-1} Pd (II) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır ($n=20$). Zenginleştirme faktörü için çeşitli derişimlerde yöntem uygulamadan doğrudan ve yöntem uygulayarak çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranlanarak hesaplanmıştır. Yöntemin ZF 57, BSS % 2.8 ve GS ise $1.7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında akış enjeksiyon sistemine FAAS sistemi kombine edilerek eser düzeydeki elementlerin miktarlarının tayinleri için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Eser düzeydeki Cu (II), Ag (I) ve Pd (II)' nin matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için katı faz dolgulu mini kolon içeren on-line yöntem basit, hızlı, ekonomik, temiz ve yüksek tekrarlanabilirlikten dolayı tercih edilmiştir. On-line sistemde tüm zenginleştirme basamakları otomatik gerçekleşmektedir. Her üç çalışmada da eser metallerin analizi araştırma laboratuvarında parçaları birleştirerek oluşturulan akış enjeksiyon / FAAS sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Ferreira, S., Lemos, Y. A., Moreira, B. C., Costa, A.C., Santelli, R.E., 2000. An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, **403**: 259-264.
2. Yamini, Y., Faraji, M., Shariati, S., Hassani, R., Ghambarian, M., 2008. On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples. **Analytica Chimica Acta**, **612**: 144-151.
3. Rofouei, M. K., Payehghadr, M., Shamsipur, M., Ahmadalinezhad, A., 2009. Solid phase extraction of ultra trace silver (I) using Octadecyl Silica Membran Disks modified by 1,3-bis (2-cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to determination by flame atomic absorption. **Journal of Hazardous Material**, **168**: 1184-1187.
4. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2000. Enstrümental analiz ilkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 210-211.
5. Wang, Z. H., Zhang, Z. P., Wang, Z. P., Liu, L. W., Yan, X. P., 2004. Acrylic acid grafted polytetrafluoroethylene fiber as a new packing for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead and cadmium in environmental and biological samples. **Analytica Chimica Acta**, **514**: 151-157.
6. Liu, Y., Guo, Y., Meng, S., Chang, X., 2007. On-line separation and preconcentration of trace heavy metals with 2,6- bihydroxyphenyl-diazoaminobenzene impregnated Amberlite XAD-4. **Microchimica Acta**, **158**: 239.
7. Anthemidis, A. N., Juliette, S., 2007. Determination of chromium (VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column. **Talanta**, **71**: 1728-1733.
8. Akbar, A., Yin, X., Shen, H., Ye, Y., Gu, X., 1999. 1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/ preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **392**: 283-289.

9. Knap, M., Kilian, K., Pyrzynska, K., 2007. On-line enrichment system for manganese determination in water samples using FAAS. **Talanta**, **71**: 406-410.
10. Kong, X., Jia, Q., Zhou, W., 2007. Couplig on-line preconcentration by ion-exchange with microwave plasma torch- atomic emission spectrometry for determination of cobalt and nickel. **Microchemical Journal**, **87**: 132-138.
11. Ensafi, A.A., Ghaderi, A. R., 2007. On-line solid phase selective separation and preconcentration of Cd (II) by solid phase extraction using carbon active modified with Metmhyl tymol blue. **Journal of Hazardous Materials**, **148**: 319-325.
12. Lemos, V.A., Gama, E.M., Lima, A.da.S., 2006. On-line preconcentration and dtermination of cadmium, cobalt and nickel in food samples by flame atomic absorption spectrometry using a new functionalized resin. **Microchimica Acta**, **153**: 179-186.
13. Lemos, V.A., Santos, E.S., Gama, E.M., 2007. A comparative study of two sorbents for copper in a flow injection preconcentration system. **Seperation and Purification Technology**, **56**: 212-219.
14. Anthemidis, A.N., Martavaltzoglou, E.K., 2006. Determination of arsenic (III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using PTFE turnings packed microcolumn. **Analytica Chimica Acta**, **573-574**: 413-418.
15. Elçi, L., Arslan, Z., Tyson, J.F., 2000. Flow injection solid phase extraction with chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, **55**: 1109-1116.
16. Shabani, A.M.H., Dadfarnia, S., Dehghani, Z., 2009. On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium. **Talanta**, **79**: 1066-1070.
17. Pena, Y.P.de., Lopez, W., et al., 2000. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **403**: 249-258.
18. Büke, B., 2006. Akışa Enjeksiyonlu (on-line) Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 61/24 s.

19. Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 191/8 s.
20. Büyükpatır, E., 2000. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 55/6s.
21. Kuşcu, M., 2008. Akış Enjeksiyon Analizi ile Su Numunelerinden Kurşunun Giderilmesi ve Önzenginleştirilmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 67/13 s.
22. Porta, V., Abollino, O., Mentasti, E., Sarzanini, C., 1991. Determination of ultra-trace levels of metal ions in sea water with on-line preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **6**: 119-122.
23. Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2000. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on activated carbon column. **Talanta**, **52**: 1041-1046.
24. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif İle Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS İle Tayinleri. Erciyes Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 50/26s.
25. Tokaloğlu, Ş., 1993. Amberlite XAD-1180 Reçinesi İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini. Erciyes Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 57/23s.
26. Saraçoğlu, S., 2001. Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 131/25s.
27. Elçi, L., Soylak, M., Doğan, M., 1992. Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **340**: 175-178.
28. Tokaloğlu, Ş., 1997. Sultan Sazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 121/36s.

29. Özdemir, N., 1999. Amberlite XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik Sb (III) ve Sb (V) İyonlarının Türlemesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
30. Soylak, M., Karatepe, A., Doğan, M., 2003. Column preconcentration/ seperation and atomic absorption spectrometric determinations of some heavy metals in table salt samples using Amberlite XAD- 1180. **Turkish Journal of Chemistry**, **27**: 235-242.
31. Liu, Y., Guo, Y., Chang, X., Meng, S., Yang, D., Din, B., 2005. Column solid phase extraction with 2- acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) impragnated Amberlite XAD-4 and determination of trace heavy metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, **149**: 95-101.
32. Gama, E. M., Lima, A. da S., Lemos, V. A., 2006. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane Foam/ Me- BTANC. **Journal of Hazardous Materials**, **B136**: 757-762.
33. Tewari, P., Singh, A., 2000. Thiosalicylic acid-immobilized Amberlite XAD-2: metal sorption behaviour and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **The Analyst**, **125**: 2350-2355.
34. Kara, D., 2005. Separation and removal of mercury (II) from water samples using (acetylacetone)-2-thiol-phenyleneimine immobilized on anion-excahnge resin prior to determination by cold vapor inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Analytical Letters**, **38**: 2217-2230.
35. Liu, Y., Chang, X., Wang, S., Gou, Y., Din, B., Meng, S., 2004. Solid phase extraction and preconcentration of Cd (II) in aqueous solution with Cd (II)-imprinted resin (Poly- Cd (II)- DAAB- VP) packed columns. **Analytica Chimica Acta**, **519**: 173-179.
36. Silva, E. D., Ganzarolli, E. M., Carasek, E., 2004. Use of Nb₂O₅- SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. **Talanta**, **62**: 727-733.
37. Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A., 2002. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometryin natural waters and biological samples. **Talanta**, **58**: 831-840.

38. Akbar,A., Yin, X., Shen, H., Ye, Y., Gu, X., 1999. 1, 10- Phenanthroline As a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection- flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **392**: 383-289.
39. Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Tamaddon, F., Rezaei, M., 2005. Immobilized salen (N, N'- bis (salicylidene) ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration and flow injection- flame atmic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **539**: 69-75.
40. Takara, E. A., Cabello, S. D. Cerutti, S., Gasquez, J. A., Martinez, L. D., 2005. On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, **39**: 735-739.
41. Escudero, L. A., Cerutti, S., Olsina, R. A., Salonia, J. A., Gasquez, J. A., 2010. Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/ preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. **Journal of Hazardous Materials**, **183**: 218-223.
42. Anthemidis, A. N., 2006. Evaluation of polychlorotrifluoroethylene as sorbent material for on-line solid phase extraction sysytems: determination copper and lead by flame atomic absorption spectrometry in water samples. **Analytica Chimica Acta**, **575**: 126-132.
43. Hirata, S., Ishida, Y., Aihara, M., Honda, K., Shikino, O., 2001. Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **438**, 205-214.
44. Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., et al., 2000. An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, **403**: 259-264.
45. Cassella, R. J., et al., 2005. Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/FAAS copper determination in waters. **Talanta**, **67**:, 121-128.
46. Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A., 2001. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. **Talanta**, **54**: 935-942.

47. Christou, C. K., Anthemidis, A. N., 2009. Flow Injection on-line displacement/ solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for selective trace silver determination in water samples. **Talanta**, **78**: 144-149.
48. Rohani, T., Taher, M. A., 2010. Preparation of a carbon seramic electrode modified by 4- (2- pyridylazo)- resorcinol for determination of trace amounts of silver. **Talanta**, **80**: 1827-1831.
49. Madrakian, T., Afkhami, A., Zolfigol, M. A., Solgi, M., 2006. Seperation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6- trimorpholino- 1,3,5-triazin. **Journal of Hazardous Materials**, **128**:, 67-72.
50. [http: // tr.wikipedia.org](http://tr.wikipedia.org) (Erişim Tarihi: Nisan 2013)
51. Zaporozhets, O., Gawer, O., Sukhan, V., 1998. Determination of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) by using silica gel loaded with 1,10- phenanthroline. **Talanta**, **46**: 1387-1394.
52. Tüzen, M., Soylak, M., 2009. Column solid phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. **Journal of Hazardous Materials**, **164**: 1428-1432.
53. Yang, G., Fen, W., Lei, C., Xiao, W., Sun, H., 2009. Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, **162**: 44-49.
54. Safavi, A., Iranpoor, N., Saghir, N., 2004. Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2- mercaptobenzothiazole- silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid phase extraction method. **Seperation and Purification Technology**, **40**: 303-308.
55. Rofouei, M. K., Payehghadr, M., Shamsipur, M., Ahmadalinezhad, A., 2009. Solid Phase Extraction of Ultra Trace Silver (I) using octadecyl ilica membrane disks modified by 1,3-bis (2- cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to detremination by flame atomic absorption. **Journal of Hazardous Materials**, **168**: 1184-1187.

56. Zhang, S., Pu, Q., Liu, P., Sun, Q., Su, Z., 2002. Synthesis of amidinothioureido-silics gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and seperation. **Analytica Chimica Acta**, **452**: 223-230.
57. Liu, P., Pu, Q., Su, Z., 2000. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and seperation of silver, gold and palladium. **Analyst**, **125**: 147-150.
58. Pu, Q., Sun, Q., 1998. Application of 2- mercaptobenzothiazole modified silica gel to on-line preconcentration and seperation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. **Analyst**, **123**: 239-243.
59. Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Gohari, M., 2004. Trace enrichment and determination of silver by immobilized ddtc microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **64**: 682-687.
60. Gomez, M. M. G., Garcia, M. M. H., Corvillo, M. A. P., 1995. On-line preconcentration of silver on a sulfhydryl cotton microcolumn and determination by flow injection atomic absorption spectrometry. **Analyst**, **120**: 1911-1915.
61. Katarina, R. K., Takayanagi, T., Oshima, M., Motomizu, S., 2006. Synthesis of a chitosan –based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, **558**: 246-253.
62. Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilglioksim Katı faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 48/1s.
63. Daniel, S., Gladis, J. M., Rao, T. P., 2003. Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application. **Analytica Chimica Acta**, **488**: 173-182.
64. Nakajima, J., Ohno, M., Chikama, K., Seki, T., Oguma, K., 2009. determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line seperation and preconcentration with QuadraSil TA. **Talanta**, **79**: 1050-1054.

65. Saavedra, R., Soto, C., et al., 2009. Determination of Pd (II) content in catalyst and tap water samples via photoacoustic spectroscopy analysis of Pd (II)-3-[2'-thiazolylazo]-2,6-diaminopyridine complex on solid phase. **Journal of Hazardous Materials**, **167**: 970-975.
66. Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2003. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **18**: 161-165.
67. Boch, K., Schuster, M., Risse, G., Schwarzer, M., 2002. Microwave-assisted digestion procedure for determination of palladium in road dust. **Analytica Chimica Acta**, **459**: 257-265.
68. Kovecheva, P., Djingova, R., 2002. Ion exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **464**: 7-13.
69. Benkhedda, K., Dimitrova, B., et al., 2003. Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **18**: 1019-1025.
70. Afzali, D., Jamshidi, R., Ghaseminezhad, S., Afzali, Z., 2012. Determination of trace amounts of palladium using modified multiwalled carbon nanotubes sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, **5**: 461-466.
71. Lee, G. H., Chung, K. S., 1991. Atomic absorption determination of palladium in copper anode slime after selective separation by synergistic extraction. **Analytical Sciences**, **7**: 1339-1342.
72. Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M.A., 2003. ICP-MS Determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **18**: 80-83.
73. Tunçeli, A., Türker, A. R., 2000. Determination of Palladium in alloy by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of its iodide complex on Amberlite XAD- 16. **Analytical Sciences**, **16**: 81-85.

74. Kovalev, I. A., Bogacheva, L. V., Tsysin, G. I., Formanovsky, A. A., Zolotov, Yu. A., 2000. FIA- FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. **Talanta**, **52**: 39-50.
75. Chakrapani, G., Mahanta, P. L., Murty, D.S.R., Gomathy, B., 2001. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by Flame AAS after wet ashing. **Talanta**, **53**: 1139-1147.
76. Vlašankova, R., Otruba, V., et al., 1999. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates. **Talanta**, **48**: 839-846.
77. Jamali, M. R., Assadi, Y., et al., 2007. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. **Talanta**, **71**: 1524-1529.
78. Tokalıoğlu, Ş., Oymak, T., Kartal, Ş., 2004. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. **Analytica Chimica Acta**, **511**: 255-260.
79. Zylkiewicz, B.G., Leśniewska, B., Wawreniuk, I., 2010. Assessment of ion imprinted polymers based on Pd (II) Chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium. **Talanta**, **83**: 596-604.
80. Iglesias, M., Anticó E., Salvadó V., 2003. On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **59**: 651-657.
81. Sharma, R.K., Pandey, A., Gulati, S., Adholeya, A., 2012. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. **Journal of Hazardous Materials**, **209-210**: 285-292.
82. Daşbaşı, T. 2013. On-Line Ayırma Zenginleştirme Sonrası FAAS ile Eser Element Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 82/26s.
83. Şahan, S. 2012. Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi ile Spektrometrik Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 90/44 s.

84. Tony, K. A., Kartikeyan, S., et al., 1999. Flow injection on-line preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of iron, cobalt, nickel, manganese and zinc in sea-water. **Analyst**, **124**: 191-195.
85. Durmaz, F. 2008. Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 170/13 s.
86. Molodovan, Z., Vlădescu, L., 1996. Preparation, characterization and metal sorption studies of a chrome-azurol-s-loaded anion-exchange resin. **Talanta**, **43**: 1573-1577.
87. Soylak, M., Türkoğlu, O., 2000. Spectrophotometric determination of samarium (III) with chrome azurol S in the presence of cetylpyridiniumchloride. **Talanta**, **53**: 125-129.
88. Semb, A., Langmyhr, F. J., 1966. Complex formation of copper (II) with chrome azurol S. **Analytica Chimica Acta**, **35**: 286-291.
89. Kavaklı, P. A., Uzun, C., Güven, O., 2004. Synthesis, characterization and amidoximation of a novel: poly(N, N'- dipropionitrile acrylamide). **Reactive and Functional Polymers**, **61**: 245-254.
90. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181 s.
91. Ruzicka, S., Hansen, E.H., 1975. Flow Injection Analysis Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, **78(1)**: 145-150.
92. Şahan, Ş. Saçmacı, U. Şahin, A. Ülgen, Ş. Kartal, 2010. An on-line preconcentration/separation system for the determination of bismuth in environmental samples by FAAS. **Talanta**, **80**: 2127-2131.
93. Şahan S., Şahin U., 2011. An automated solid phase extraction coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric determination of Pb (II) in high salt content samples . **Talanta**, **86**: 128-132.
94. Şahan S., Şahin U., 2012. An automated on-line minicolumn preconcentration cold vapour atomic absorption spectrometer: application to determination of cadmium in water samples . **Talanta**, **88**: 701-706.
95. Saçmacı Ş., Şahan S., Saçmacı M., Şahin U., Ülgen A., Kartal Ş., 2012. On-line determination of palladium by Flame Atomic Absorption Spectrometry coupled with a separation/ preconcentration minicolumn containing a new sorbent. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, **93**: 1223-1235.

96. Yılmaz, S., Tokaloğlu, Ş., Şahan, S., Ülgen, A., Şahan, A., Soykan, C., 2013. On-line preconcentration/determination of zinc from water, biological and food samples using synthesized chelating resin and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, **27(2)**: 85-90.
97. Daşbaşı T., Saçmacı Ş., Şahan S., Ülgen A., Kartal Ş., 2013. An On-line separation and preconcentration system coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for the determination of lead. **Analytical Methods**, **5**: 3307-3313.
98. Daşbaşı, T., Saçmacı, Ş., Şahan, S., Kartal, Ş., Ülgen, A., 2013. Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for on-line separation, preconcentration and determination of Ag(I) by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Talanta**, **103**: 1-7.
99. Saçmacı,Ş., Şahan,S., Saçmacı,M., Şahin,U., Ülgen,A., Kartal,Ş., 2013. On-line determination of palladium by Flame Atomic Absorption Spectrometry coupled with a separation/preconcentration minicolumn containing a new sorbent. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, **93(12)**: 1223-1235.
- 100.Şahan,S., Saçmacı,Ş., Kartal,Ş., Saçmacı,M., Şahin,U., Ülgen,A., 2014. Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins. **Talanta**, **120**: 391-397.
101. Çetin, T., Ülgen, A., Tokaloğlu, Ş., 2011. On-line solid phase extraction of copper in water samples with flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Clean- Soil, Air, Water**, **39 (3)**: 244-249.
- 102.Çetin, T., Tokaloğlu, Ş., Ülgen, A., Şahan, S., Özentürk, İ., Soykan, C., 2013. Synthesis/ Characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag (I) and Pd (II) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **105**: 340-346.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tülin Çetin
Baba Adı : Kerametdin
Ana Adı : Sevim
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 18.06.1976
Medeni Durumu : Evli
Tel : 0505 892 30 74
e-mail : tlncetin@mynet.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lise	Çankaya Lisesi/ANKARA	1993
Lisans	Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya	1999
Yüksek Lisans	ERÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2004	Büyükmihci Kimya	İşletme Sorumlusu

YABANCI DİL

İngilizce