

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

**KATI FAZ ZENGİNLEŞTİRMELİ AKIŞA ENJEKSİYONLU FAAS
İLE Pb, Ag VE Au TAYİNİ**

**Hazırlayan
Teslima DAŞBAŞI**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

Doktora Tezi

**Şubat 2013
KAYSERİ**

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

**KATI FAZ ZENGİNLEŞTİRMELİ AKIŞA ENJEKSİYONLU FAAS
İLE Pb, Ag VE Au TAYİNİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Teslima DAŞBAŞI**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

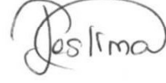
**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBD-12-3696 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2013
KAYSERİ**

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.

Teslima DAşBAşI

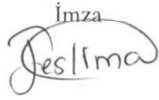
İmza :



Katı Faz Zenginleştirmeli Akışa Enjeksiyonlu FAAS ile Pb, Ag, ve Au Tayini adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Teslima DAŞBAŞI

İmza


Danışman

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

İmza


Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'nin danışmanlığında **Teslima DAŞBAŞI** tarafından hazırlanan "**Katı Faz Zenginleştirmeli Akışa Enjeksiyonlu FAAS ile Pb, Ag ve Au Tayini**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

13.02.2013
(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Ali GÖKMEN

Ali Gökmen

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Ahmet Ülgen

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL

Senol Kartal

Üye : Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

Ilhan Ozer

Üye : Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Ugur Sahin

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 19/02/2013 tarih ve 2013/08-47 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

19/02/2013


Necmettin Maraşlı
Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları, teknik bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen, 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, yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Şenol KARTAL'a sonsuz teşekkür ederim.

Yardım severliğiyle her zaman destek olan, tez çalışmalarına yaptığı olumlu katkılarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan ve her zaman yanımda olan Doç. Dr. Şerife SAÇMACI'ya ve Öğretim Görevlisi Dr. Serkan ŞAHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bölüm imkânlarından yararlanmamı sağlayan Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya, yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ'a ve Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA'ya ve bölümümüzdeki tüm öğretim üyelerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBD-12-3696) teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi çalışmalarım süresince de sabır göstererek beni daima destekleyen eşim Bahatdin DAŞBAŞI'na, oğlum Yiğit DAŞBAŞI'na ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Teslima DAŞBAŞI

Kayseri, Şubat 2013

KATI FAZ ZENGİNLEŞTİRMELİ AKIŞA ENJEKSİYONLU FAAS İLE Pb, Ag VE Au TAYİNİ

Teslima DAŞBAŞI

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Şubat 2013

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

KISA ÖZET

Bu çalışmada akışa enjeksiyon sistemine FAAS sistemi kombine edilerek eser düzeydeki elementlerin miktarlarının tayinleri için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Eser miktardaki Pb(II), Ag(I) ve Au(III)'ün 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.

İlk çalışmamızda eser miktardaki Pb(II) iyonlarının tayini on-line ayırma zenginleştirme işleminden sonra FAAS ile gerçekleştirildi. Pb(II) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi için Dowex Marathon C reçinesi kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiştir. Girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon doğrusu $0.01-1.0 \text{ mg L}^{-1}$ derişim aralığında doğrusaldır. Zenginleştirme faktörü 50, gözlenebilme sınırı ($n = 21$) $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$, 0.5 mg L^{-1} Pb(II) içeren örneklerde bağıl standart sapma ($n = 15$) %1.1'dir. Yöntemin doğruluğu TMDA-64 standart göl suyu, SPS-WW2 Batch 108 atık su ve SRM NIST-1547 şeftali yaprağı referans maddeleri ile ispatlandı. Pb(II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntem çeşitli su ve bitki örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

İkinci çalışmamızda çeşitli su örneklerinde ve ceviz, fındık, fıstık örneklerinde Ag(I) iyonlarının FAAS ile tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Öncelikle Ag(I) analizi için on-line sistemde kullanılmak üzere yeni bir şelat reçinesi Poli [N-(3-metil-1H-indol-1-il)]-2-metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil propan-1-sülfonik asit-co-divinilbenzen] sentezlendi ve karakterize edilmiştir. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiştir. Girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Akışa enjeksiyon sisteminin $2-20 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında

doğrusal olduğu görülmektedir. Gözlenebilme sınırı ($n = 25$) $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Ag(I) içeren örneklerde bağıl standart sapma ($n = 25$) $\leq 1.5\%$ ve zenginleştirme faktörü 65 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu ölçmek için geliştirilen metot iki farklı standart referans maddeye (CWW-TM-D sentetik atık su ve NCS DC 73349 çalı dalı/yaprağı) uygulanmıştır.

Son çalışmada, Au(III) iyonlarının on-line yöntem ile çeşitli çevre örneklerinde analizi gerçekleştirildi. Yöntemde katı faz olarak iminodiasetat grupları içeren Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiştir. Girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon doğrusu $2\text{--}200 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında doğrusaldır. Yöntemin gözlenebilme sınırı ($n = 25$) $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması ($n = 25$) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) içeren örneklerde $\leq 4\%$ ve zenginleştirme faktörü 106 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu ölçmek için geliştirilen yöntem standart referans maddeye (CDN-PGMS-10) uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akış enjeksiyon analiz; katı faz ekstraksiyonu; şelatlayıcı reçine; eser element.

**DETERMINATION OF Pb, Ag AND Au
WITH SOLID PHASE PRECONTRANTION BY FLOW INJECTION FAAS**

Teslima DAŞBAŞI

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, February 2013

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

ABSTRACT

In this study, a separation/preconcentration method in combination with a flow injection and FAAS system for the determination of elements at trace levels was developed. An on-line method, which contains a mini-column filled with a solid-phase to separate and preconcentrate the trace amounts of Pb(II), Ag (I) and Au (III) from matrix medium, was preferred due to its simplicity, rapidity, low cost, clean and high repeatability.

In the first study, the determination of Pb(II) ions at trace levels was performed by FAAS after the on-line separation/preconcentration procedure. Dowex Marathon C resin was used for the separation/preconcentration of Pb(II) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized. The effects of interferents were investigated. Under the optimum conditions, the calibration curve obtained was linear over the concentration range of 0.01–1.0 mg L⁻¹ Pb(II). Enrichment factor was achieved to be 50. The detection limit ($n = 21$) was 1.3 µg L⁻¹ while the relative standard deviation for replicate measurements ($n = 15$) was 1.1% at the 0.5 mg L⁻¹ Pb(II) level. In order to ascertain the accuracy of the proposed procedure, the method was applied to the certified reference materials (TMDA-64 lake water, SPS-WW2 Batch 108 waste water, and SRM NIST-1547 peach leaves) for the determination of Pb(II) ions. The proposed on-line method was successfully applied to the various water and plant samples for the determination of Pb(II) ions.

In the second study, a new flow injection analysis system was built up for FAAS determination of Ag(I) ions in various water and walnut, hazelnut, and nut samples. Before all else a new chelating resin, poly[N-(3-methyl-1*H*-indol-1-yl)]-2-

methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid-co-divinylbenzene], was synthesized and characterized on the point of use in the on-line system for the determination of silver(I). The system variables and analytical parameters of the method were optimized. The effects of interferents were investigated. It was seen that the calibration curve is linear in the concentration range of 2–20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ag(I). The detection limit of the method (3σ , $n = 25$), the relative standard deviation for replicate measurements ($n = 25$) at the level of 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ag(I), and the preconcentration factor were found to be 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.5%, and 65, respectively. In order to ascertain the accuracy of the proposed procedure, the method was applied to the two certified reference materials (NCS DC 73349 bush branches and leaves and CWW-TM-D waste water).

In the final study, it was performed the determination of Au(III) ions in various environmental samples by the on-line method. In the proposed method, Lewatit Mono Plus TP207 chelating resin as solid-phase, which includes iminodiacetate groups, is used the sorbent material for the column. The system variables and analytical parameters of the method were optimized. The effects of interferents were investigated. Under the optimum conditions, the calibration curve is linear over the concentration range of 2–200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Au(III). The detection limit of the method (3σ , $n = 25$), the relative standard deviation for replicate measurements ($n = 25$) at the level of 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Au(III), and the preconcentration factor were found to be 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\leq 4.0\%$, and 106, respectively. In order to ascertain the accuracy of the proposed procedure, the method was applied to the certified reference material (CDN-PGMS-10) for the determination of Au(III) ions.

Keywords: Flow injection analysis, solid phase extraction, chelating resin, trace element.

İÇİNDEKİLER

KATI FAZ ZENGİNLEŞTİRMELİ AKIŞA ENJEKSİYONLU FAAS İLE Pb, Ag VE Au TAYİNİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	x
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii

GİRİŞ

Giriş	1
-------------	---

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER, ZENGİNLEŞTİRME ve ANALİT ELEMENTLERİN ÖNEMİ	3
---	---

1.1. Zenginleştirme Yöntemleri.....	3
-------------------------------------	---

1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	4
--	---

1.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	5
---	---

1.1.3. Uçurma ile Zenginleştirme	5
1.1.4. Elektrolitik ile Zenginleştirme	5
1.1.5. İyon Değişirme ile Zenginleştirme	6
1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu	6
1.2.1. Çalkalama Tekniği	6
1.2.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	7
1.2.3. Kolon Tekniği	7
1.3. Elementlerin Absorplayıcı Üzerinde Alıkonması.....	8
1.3.1. Adsorpsiyon	8
1.3.2. Şelatlama	8
1.4. Adsorpsiyon Üzerinde Eser Elementlerin Elüsyonu.....	9
1.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Yöntem Geliştirme	9
1.5.1. Katı Fazın Seçilmesi.....	9
1.5.2. Çalışmada Katı Faz Olarak Kullanılan Reçineler	10
1.5.2.1. Dowex Marathon C Reçinesinin Özellikleri	10
1.5.2.2. Lewatit Mono Plus TP207 Reçinesinin Özellikleri	11
1.6. Polimerlerle İlgili Kavramlar	11
1.6.1. Polimerlerin Sentezi	12
1.6.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	12
1.6.1.2. Katılma Polimerizasyonu	12
1.7. Fonksiyonel (Met)akrilamit ve (Met)akrilat Monomerin Sentez Reaksiyonu	13
1.7.1. Metakrilat, Metakrilamit Polimerleri ile Yapılan Eser element Çalışmaları.....	14
1.8. Analit Elementlerin Önemi ve Yapılan On-Line Çalışmalar.....	16
1.8.1. Kurşun.....	16
1.8.2. Gümüş	18
1.8.3. Altın	21

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ VE AKIŞ ENJEKSİYON SİSTEMİ

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	25
--	----

2.1.1. Işın Kaynağı.....	27
2.1.1.1. Oyuk Katot Lambası	27
2.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	27
2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	28
2.1.1.4. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	28
2.1.1.5. Buhar Boşalım Lambaları.....	28
2.1.2. Atomlaştırıcılar	28
2.1.2.1. Alevli Yakıcı ve Nebülizör Kullanılan Atomlaştırıcı	29
2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	30
2.1.3. Monokromatör	31
2.1.4. Alıcı.....	31
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları.....	32
2.2.1. Duyarlılık	32
2.2.2. Doğruluk	32
2.2.3. Kesinlik	32
2.2.4. Gözlenebilme Sınırı	32
2.2.5. Tayin Sınırı	33
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler ve Engellenmesi	33
2.3.1. Kimyasal Girişimler.....	33
2.3.2. Fiziksel Girişimler.....	34
2.3.3. İyonlaşma Girişimi.....	34
2.3.4. Spektral Girişimler	34
2.3.5. Zemin Girişi.....	35
2.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini	38
2.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	38
2.4.2. Standart Ekleme Yöntemi	39
2.5. Akış Enjeksiyon Analiz Yöntemi	39
2.5.1. Akış Enjeksiyon Sistemleri.....	40
2.5.2. Dağılma Katsayısı $D = C_0 / C_{\max}$	42
2.5.3. Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler.....	42
2.5.3.1. Numune Enjeksiyon Hacmi.....	43
2.5.3.2. Numune Akış Hızı	44
2.5.3.3. Akış Yolu Uzunluğu ve İç Çap.....	44

2.5.3.4. Reaksiyon Hücresi Geometrisi.....	45
2.5.3.5. Reaksiyon Hızı.....	46
2.5.3.6. Tekrarlanabilirlik	46
2.6. Cihaz.....	47
2.6.1. Peristaltik Pompalar	48
2.6.2. Enjeksiyon Valfi	49
2.6.3. Taşıyıcı Boru ve Bağlantılar.....	50
2.6.4. Alıcı (Dedektör)	50
2.6.5. Karıştırma Reaktörleri.....	51
2.7. Analitik Çalışmalarda Yaygın Olarak Kullanılan Akış Enjeksiyon Sistemleri.....	51
2.7.1. Tek Kanallı Sistemler	51
2.7.2. İki Kanallı Sistemler	51
2.7.3. Üç Kanallı Sistemler	52
2.7.4. Reaktif Enjeksiyon Tipi Akış Enjeksiyon Sistemi	53
2.7.5. Çok Dedektörlü Sistemler	53

3. BÖLÜM

GEREÇ-YÖNTEM VE BULGULAR

3.1. Analizde Kullanılan Aletler.....	55
3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS).....	55
3.1.2. Akış Enjeksiyon Sistemi	56
3.1.3. pH metre	58
3.2. Deneylerde Kullanılan Diğer Araç ve Cihazlar	58
3.3. Kullanılan Reaktifler	59
3.3.1. pH Çözeltiler.....	59
3.3.2. Elüent Çözeltiler.....	60
3.3.3. Ara Stok Çözeltiler.....	61
3.4. Eser Düzeydeki Pb(II) İyoblarının Tayini için Geliştirilen Yöntem	61
3.4.1. Reçinenin Hazırlanması	62
3.4.2. pH Etkisi	62
3.4.3. Kurşunun Geri Kazanılmasında Elüent Türü ve Değişiminin Etkisi	63

3.4.4. Örnek Akış Hızı Ve Elüent Akış Hızı	63
3.4.5. Yabancı İyon Etkisi.....	65
3.4.6. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	65
3.4.7. Standart Referans Madde Uygulaması	68
3.4.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	69
3.5. Eser Düzeydeki Ag(I) İyonlarının Tayini için Geliştirilen Yöntem	71
3.5.1. Şelat Reçinesinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	72
3.5.2. Yöntem	77
3.5.3. Reçinenin Hazırlanması	77
3.5.4. pH Etkisi	77
3.5.5. Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi	78
3.5.6. Örnek Akış Hızı Ve Elüent Akış Hızı.....	78
3.5.7. Yabancı İyon Etkisi.....	80
3.5.8. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	81
3.5.9. Standart Referans Madde Uygulaması	83
3.5.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	83
3.6. Eser Düzeydeki Au(III) İyonlarının Tayini için Geliştirilen Yöntem	86
3.6.1. Reçinenin Hazırlanması	87
3.6.2. pH Etkisi	87
3.6.3. Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi	89
3.6.4. Örnek Akış Hızı Ve Elüent Akış Hızı.....	89
3.6.5. Yabancı İyon Etkisi.....	91
3.6.6. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	92
3.6.7. Standart Referans Madde Uygulaması	94
3.6.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	95

4. BÖLÜM

TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Tartışma Sonuç ve Öneriler	97
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMA VE SİMGELER

FAAS:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES:	Akış Enjeksiyon Sistemi
AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP:	İndüktif Eşleşmeli Plazma
ICP-OES:	İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-AES:	İndüktif Eşleşmeli Plazma-Alevli Emisyon Spektrometresi
AE-FAAS:	Akışa Enjeksiyonlu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ETAAS:	Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS:	Gözlenebilme Sınırı
TS	Tayin Sınırı
ZF:	Zenginleştirme Faktörü
BSS:	Bağlı Standart Sapma
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans
IR:	İnfraret
DMF:	Dimetilformamit
AMPS:	2-Akrilamido-2-metil-1-propanosülfonik
AIBN:	Azobisbütironitril
DVB:	Divinilbenzen
PP:	Peristaltik Pompa
MC:	Mini kolon
mmol:	milimol
µg:	mikrogram
µL:	mikrolitre
L:	Litre
mL:	mililitre
g:	gram

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Dowex Marathon C reçinesinin bazı özellikleri.....	10
Tablo 1.2.	Lewatit MonoPlus TP207 reçinesinin bazı özellikleri	11
Tablo 2.1.	Alev türler	30
Tablo 3.1.	Alevli AAS için aletsel değişkenler	56
Tablo 3.2.	0.5 µg mL ⁻¹ Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyon etkisi.....	65
Tablo 3.3.	Standart referans maddelerde Pb(II) İyonlarının Analiz Sonuçları	69
Tablo 3.4.	Çeşitli sıvı örneklerde eklemeli ve eklemesiz olarak çalışılan Pb(II) iyonları analiz sonuçları.....	70
Tablo 3.5.	Çeşitli katı örneklerde eklemeli ve eklemesiz olarak çalışılan Pb(II) iyonları analiz sonuçları (<i>n</i> = 3).....	71
Tablo 3.6.	Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyon etkisi.....	80
Tablo 3.7.	Standart referans maddelerde Ag(I) iyonlarının analiz sonuçları	83
Tablo 3.8.	Çeşitli su ve ceviz, fındık, fıstık örneklerinde Ag(I) iyonu tayini	84
Tablo 3.9.	20 µg L ⁻¹ Au(III) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyonların etkisi .	91
Tablo 3.10.	Akış enjeksiyon ayırma zenginleştirme kullanılarak standart referans madde içinde Au(III) tayini.	94
Tablo 3.11.	Geliştirilen yöntemle çeşitli katı örneklerindeki Au(III) tayini.	96

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	(Met)akrilamitlerin (met)akriloil klorürlerden sentezi.....	14
Şekil 1.2.	(Met)akrilatların (met)akriloil klorürden sentezi	14
Şekil 1.3.	Metakrilatların sodyum (met)akrilattan sentezi	14
Şekil 1.4.	Kurşun madeni resimleri.....	16
Şekil 1.5.	Gümüş madeni resimleri.....	19
Şekil 1.6.	Altın madeni resimleri.....	21
Şekil 2.1.	Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.2.	Oyuk katot lambası	27
Şekil 2.3.	Atomik absorpsiyon aletinin yakıcısı	29
Şekil 2.4.	Elektro termal atomlaştırıcı alet.....	31
Şekil 2.5.	Döteryum lambalı zemin dezeltmeyi gösteren AAS [128].....	35
Şekil 2.6.	Zemin düzeltme için pulslu lamba [128].	36
Şekil 2.7.	Zeeman etkisi doğrultusunda düzeltme [128].....	37
Şekil 2.8.	Normal Zeeman etkisi, dönen polarizör metodunun resimsel anlatımı [128].	38
Şekil 2.9.	Akış enjeksiyon sistemi	40
Şekil 2.10.	Akış enjeksiyon sistemlerinde türevlendirme reaktifinin kullanımı	41
Şekil 2.11.	Akış enjeksiyon sistemlerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [135]	41
Şekil 2.12.	Akış enjeksiyon sistemlerinde numunenin dağılımı	42
Şekil 2.13.	Dağılmada numune hacmi	43
Şekil 2.14.	Numune akış hızı.....	44
Şekil 2.15.	Akış yolu uzunluğu	44
Şekil 2.16.	Reaksiyon hücresi geometresi.....	46
Şekil 2.17.	Tekrarlanabilirlik.....	47
Şekil 2.18.	Akış enjeksiyon analiz için blok diyagramı	48
Şekil 2.19.	Peristaltik Pompa, B: sıkıştırma noktası, C: tüp uçları, S: silindir, T: tüp	48
Şekil 2.20.	6 uçlu döner valf. D: dedektör, T:tüp, L: yükleme, A: atık, N: numune girişi	49
Şekil 2.21.	Tek kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması.....	51
Şekil 2.22.	İki kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması	52
Şekil 2.23.	Üç kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması	52
Şekil 2.24.	Reaktif enjeksiyon tipi sistemlerin blok şeması	53

Şekil 2.25. Çok dedektörlü sistemlerin blok şeması	53
Şekil 2.26. Yarıklı tek dedektörlü sistemlerin blok şeması.....	54
Şekil 3.1. PerkinElmer Marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	55
Şekil 3.2. Araştırma laboratuvarında kurulan akış enjeksiyon sistemi	56
Şekil 3.3. Akış enjeksiyon sisteminin şematik diyagramı.....	57
Şekil 3.4. AE-FAAS sistemi	58
Şekil 3.5. Pb(II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi.....	62
Şekil 3.6. Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişiminin etkisi.....	63
Şekil 3.7. Örnek akış hızının Pb(II) sinyallerine olan etkisi	64
Şekil 3.8. Elüent akış hızının Pb(II) sinyallerine olan etkisi	64
Şekil 3.9. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı (hesaplanan).....	66
Şekil 3.10. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı (hesaplanan)	67
Şekil 3.11. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı	67
Şekil 3.12. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı.....	68
Şekil 3.13. Monomer'in (2-metil-1-(3-metil-1 <i>H</i> -indol-1-il)prop-2-en-1-on) olası oluşum reaksiyonu	72
Şekil 3.14. Polimer'in (Poli[N-(3-metil-1 <i>H</i> -indol-1-il)]-2-metakrilamid-ko-2-arilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen]) yapısı	74
Şekil 3.15. Monomer'in ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.16. Monomer'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.17. Sentez reçine'nin ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 3.18. Sentez reçinesi'nin ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil 3.19. A monomer, B polimer, C gümüş ile doyurulmuş polimerin IR spektrumu	76
Şekil 3.20. Ag(I) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi	77
Şekil 3.21. Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişiminin etkisi	78
Şekil 3.22. Örnek akış hızının Ag(I) sinyallerine olan etkisi	79
Şekil 3.23. Elüent akış hızının Ag(I) sinyallerine olan etkisi.....	79
Şekil 3.24. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı (hesaplanan).....	81
Şekil 3.25. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı (hesaplanan)	82
Şekil 3.26. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı	82
Şekil 3.27. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı.....	82
Şekil 3.28. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi.....	87

Şekil 3.29. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi (ilk üç pH çözeltisi HCl den hazırlanmıştır)	88
Şekil 3.30. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi (ilk üç pH çözeltisi HNO ₃ 'den hazırlanmıştır).....	88
Şekil 3.31. Au(III) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişiminin etkisi....	89
Şekil 3.32. Örnek akış hızının Au(III) sinyallerine olan etkisi	90
Şekil 3.33. Elüent akış hızının Au(III) sinyallerine olan etkisi	90
Şekil 3.34. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı (hesaplanan).....	92
Şekil 3.35. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı (hesaplanan)	92
Şekil 3.36. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı	93
Şekil 3.37. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı	93

GİRİŞ

Eser elementlerin olumlu ve olumsuz etkilerinin farkına varılmasından bu yana insan veya insanlarla direkt ilişkili canlı-cansız materyaller üzerinde sayısız araştırmalar yapılmıştır. Bu materyaller üzerindeki araştırmaların en önemlisi eser elementlerin miktarının tespitidir. Günümüzde birçok eser analiz gelişmiş cihazlarla yapılmaktadır. Bunun nedenlerinin başında aletli (enstrümental) yöntemlerin duyarlılıklarının çok iyi oluşu gelmektedir [1]. Katı faz üzerinde tutulan element uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edikten sonra elüsyon çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir [2]. Her ne kadar gelişen teknolojiyle beraber eser element analizlerinde kullanılan cihazlar mevcut ise de, miktarların sağlıklı ve kesine yakın bir doğrulukta tayininin gerçekleşmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin kullanılması gerekmektedir. Ancak böylece incelenecek materyallerde girişim yapabilecek başka bileşenlerin önüne geçilebilir ve ayrıca konsantrasyonun tayin sınırının altında kalması engellenebilir [1].

Gerçek örneklerden eser düzeydeki metallerin konsantrasyonunu arttırmak için kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında birlikte çöktürme, solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve sorpsiyon yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu önemli bir yer tutar [1–4].

Bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Kömürler, killeri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar olarak belirtilebilir. Yapay katılar arasında ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri veya tuzları ve özel polimerler sayılabilir. Adsorban maddeler polar (alumina, silikajel, cam, zeolitler vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik, grafit vb.) karakterli de olabilir. Ayrıca katı faz olarak katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de

kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex 100, C18 bağılı silikajel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir [2, 5, 6].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi diğeri yöntemlere göre daha hızlıdır, bir örnek katı faz kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Çözeltilerin büyük miktarlarının kullanılması, önemli çevresel sorunlar doğurabilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya uygun bir elüentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınabilir. Bu yöntemde elüent olarak kullanılan çözeltiden az miktarda kullanılır. Katı faz ekstraksiyonun en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Yöntemin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orjinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Ayrıca katı faz ekstraksiyon işlemleri akış enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır [2, 7].

Akış enjeksiyon tekniğinin kullanım alanları çok geniştir. Özellikle zenginleştirme yöntemlerinin bu teknikle gerçekleştirilebilmesi, $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinde element tayinleri için gerekli olan pahalı aletler yerine daha ucuz alet kullanımına da imkan vermesi akışa enjeksiyon tekniğinin önemini göstermektedir [8]. Bu çalışmada, on-line ayırma zenginleştirme metodu basit, hızlı, ekonomik, temiz ve yüksek tekrarlanabilirlikten dolayı tercih edilmiştir [9].

Eser metallerin zenginleştirilmesinde pek çok sorbent kullanılmasına rağmen, bunlardan çok az bir kısmı mini kolon içeren on-line sistemine uygundur. On-line sistemde mini kolona doldurulan reçine üzerine analitlerin tutulmasının ve ayrılmasının (sorpisyonun-desorpisyonun) hızlı olması gerekmektedir [10]. Bu tez çalışmasında bazı eser metallerin zenginleştirme işleminde akış enjeksiyon sistemi uygunluğundan dolayı, katı faz olarak kurşun analiti için Dowex Marathon C reçinesi, altın analiti için Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi kullanıldı. Gümüş analiti için ise sülfonil grupları içeren yeni bir şelatlayıcı reçine sentezlendi. Sentezlenen polimerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik metotları ile karakterize edildi. Reçine dolgulu mini kolon kullanılarak, deneysel parametreler (pH çalışma aralığı, elüent türü ve reçine miktarı, örnek akış hızı, elüent akış hızı, matriks etkisi) optimize edildi. Ayırma işlemi sonrası mini kolonda tutunan analit iyonları, elüent ile alınarak doğrudan akışa enjeksiyon sistemine kombine edilmiş FAAS'ne gönderilerek sinyaller pik alanı olarak kaydedildi.

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ANALİT ELEMENTLERİNİN ÖNEMİ

1.1. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Ayırma zenginleştirme yöntemi, analitlerin, analizden önce tanınmasına, ölçülmesine ihtiyaç duyulmayan bileşenlerden temizlenmesine yardımcı olur. Daha sonra analitleri içeren örnek deriştirilmelidir. Deriştirme işlemi çevreyle ilgili ölçümlerde veya insanda yapılan analizlerde çok kritiktir. Bunun için spesifik ve duyarlı metotlar gereklidir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılmasına dayanır. Ayırma yöntemlerinde sıvı-sıvı, katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen fazlar bulunmaktadır. Ayırma yöntemi ile eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Ayırma ile eser elementler bilinen matriks ortamına alındığından doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar [11].

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

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

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı,

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

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

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

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

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı.

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

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü [12].

Eser element analizi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bazıları ekstraksiyon, birlikte çöktürme, uçurma, iyon değiştirme ve elektroliz ile zenginleştirmedir [13].

1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Bir maddenin birbiri ile karışmayan iki ayrı sıvıdaki çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanılarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon (özütleme) denilmektedir. Birbirleri ile karışmayan fazlardan biri su diğeri ise genellikle su ile karışmayan 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 fazla bırakılır. Çoğunlukla birinci uygulama tercih edilmektedir. Ekstraksiyon yöntemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

1.1.2. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Birlikte çöktürme deney şartları altında çözünen maddelerin, oluşan çökelek üzerinde safsızlık halinde toplanmaları olarak tanımlanır. Birlikte çöktürme yöntemi eser analizde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bu terim eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır [11]. Bu yöntemin esası inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanır.

Organik reaktifler, tuza benzer basit çökelekler oluşturabilir. Çoğunlukla bu reaktifler metal iyonları ile iyonik olmayan kompleksler oluştururlar. Kompleksler, bir elektron çiftinden daha fazla organik ligand içermektedirler. Bunlara, şelat adı verilir. Örneğin, organik çöktürücü reaktif olarak dimetil glioksim, nikel için yüksek seçiciliğe sahiptir. Alkaliler hariç, periyodik tablodaki, hemen hemen tüm iyonları ile çökelek oluşturur. Organik kompleksleştirici ligandlar, suda az çözünürler. Şelatlaştırıcı reaktif iyonları ile anyonik kompleksler oluşturulur. İyonik olmayan türler, hidrofobik özellik gösterir.

1.1.3. Uçurma ile Zenginleştirme

Kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Hem matriks hem de eser element uçurularak uçurma ile ayırma yapılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. İnorganik eser analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir.

1.1.4. Elektroliz ile Zenginleştirme

Çeşitli çözeltilerde, eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için elektroliz uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektroliz yöntemi ile biriktirilmesine elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektrolitik hücre ve diğer deneysel değişkenler büyük ölçüde etki eder. Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

1.1.5. İyon Değişirme ile Zenginleştirme

İyon değişirme tekniğinde, eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değişirme kapasitesi, değişirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [13, 14].

1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi hassas ve seçici tekniklere rağmen, numunelerde eser elementlerin düşük konsantrasyonlarda bulunmalarından dolayı tayin edilmeden önce zenginleştirilmesi gereklidir. Katı faz ekstaksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili çoklu element zenginleştirme yöntemlerinden biridir [14].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği ve kolon tekniği olmak üzere üç şekilde uygulanır [7, 15, 16].

1.2.1. Çalkalama Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiliye, katı faz maddesi ilave edilerek belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözeltili 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.

1.2.2. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile 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 ekstraksiyon yöntemi için kullanılan membranlar 25 – 47 mm iç çapında, çok küçük tanecik boyutlu 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.

1.2.3. Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyon yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100 – 500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. Örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Normalde örnek hacmi 2 L den daha azdır. Fakat analitin elüsyonu 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. Yöntemde öncelikle bir kolona katı faz yerleştirilir ve pH gibi ortam şartları ayarlanır. Katı faz üzerinden belirli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Yıkama işlemiyle kolonda kalabilecek matriks bileşenleri uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüe edilmiş analit çözeltisi hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur [14].

Kısaca katı faz ekstraksiyonu dört temel işlem basamağından oluşur. 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 [16].

1.3. Elementlerin Adsorplayıcı Üzerinde Alıkonması

Katı faz üzerinde eser elementlerin adsorpsiyonu, ön zenginleştirme gerektirir. Alıkonma mekanizması katı fazın doğasına bağlıdır. Eser elementlerin katı faz üzerinde alıkonması basit adsorsiyon, şelatlama veya iyon değişimi şeklinde olabilir.

1.3.1. Adsorpsiyon

Eser elementler katı faz üzerinde genellikle van der waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimle adsorbe olurlar. Hidrofobik etkileşim katı adsorplayıcı çok fazla non-polar olduğu zaman olur. Bu tip etkileşimler çok güçlü olmadığından ve çabucak bozulduğundan dolayı, on-line sistemler tarafından tercih edilmektedir. Fakat çoğu eser element türleri iyonik olduğundan dolayı, bunlar bu tür adsorplayıcılar üzerinde alıkonamazlar [17].

1.3.2. Şelatlama

Eser elementlerin katı faz üzerinde şelatlamasını azot, oksijen ve sülfür atomları içeren bazı fonksiyonel gruplar sağlayabilir. Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için doğrudan numuneye ilave edilebilir. Alternatif olarak fonksiyonel şelatlayıcı grup adsorplayıcıya bağlanır. Bu amaç için 3 yöntem bulunmaktadır:

1. Bu grupları içeren yeni bir adsorplayıcı sentezlemek,
2. Adsorplayıcıya bu grupların kimyasal bağla bağlanması,
3. Katı matriksin şelatlayıcı ligand içeren bir çözelti ile doyurularak fiziksel bağlanmasıdır.

Çeşitli katı matrikslere farklı ligandlar bağlanarak eser elementlerin zenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirilebilir. Hidrofobik gruplu şelatlayıcı reaktifler hidrofobik adsorplayıcılar üzerinde alıkonulur (C18-silika gibi). Benzer şekilde iyon değiştirici reçineler iyon değiştirici içeren şelatlayıcı reaktiflerle muamele edilir (tiosalisik asit, 5-sulfo-8-kinolin gibi) [18, 19].

Metal iyonlarının fonksiyonel gruplara bağlanarak şelat oluşturması metal iyonunun doğası, yükü ve büyüklüğüne, katı adsorplayıcının doğasına, ligantta bulunan donör atomların doğasına, bazı metal ekstraksiyon sistemlerine ve aktif donör veya grupların bağlanmasını kolaylaştıran tamponlama şartlarına bağlıdır [18, 19].

1.4. Adsorplayıcı Üzerinden Eser Elementlerin Elüsyonu

Elüsyon çözeltisinin doğru seçilmesi tam elüsyon için çok önemlidir. Alıkonma pH'ya bağlı olarak iyon değiştirme yöntemi ile yapılırsa, elüent olarak farklı pH larda elüent çözeltileri kullanılabilir. Eğer şelatlama ile alıkonma olduysa, elüsyon çözeltisi adsorplayıcı üzerindeki şelatları parçalayabilen ve tayin edilen eser elementle yer değiştiren bir asitte olabilir veya elüsyon çözeltisi şelatlayıcı reaktif içermelidir. Çünkü şelatlayıcı reaktif tayin edilen eser elementle hızlı bir şekilde kompleks oluşturur. Sadece istenilen metallere göre seçimli elüsyon olmalıdır. Tayin edilecek analitler adsorplayıcı üzerinde girişim yapan bileşiklere göre daha kuvvetle alıkonmuşsa, elüsyondan önce ön yıkama önerilebilir [16].

1.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Yöntem Geliştirme

Katı faz ekstraksiyonunda metodun geliştirilmesi için öncelikle uygulama için uygun adsorplayıcı seçilmelidir. Daha sonra optimizasyon için tüm parametrelerin dikkate alınması gerekir.

Optimizasyon ilk önce konsantrasyonu bilinen model örneklerle yapılır. Yöntemin doğruluğunu belirleyebilmek için sertifikalı referans materyallerle çalışılır. Daha sonra gerçek numunelerle analiz yapılır. Çünkü gerçek numunelerde matriks bileşenler eser elementlerin adsorplayıcı üzerinde alıkonmasını değiştirebilir. Sonuçta istenen eser elementlerin analizinde düşük verimler elde edilebilir [16].

1.5.1. Katı Fazın Seçilmesi

Katı faz ekstraksiyonu için adsorplayıcı seçimi çok önemlidir. Katı adsorplayıcılar hidrofobik veya polar olabilir. Hidrofobik maddeler kullanıldığında iyonik metal türlerinin alıkonması için uygun bir kompleks seçilerek hidrofobik komplekslerin oluşması gerekir. Katı faz ekstraksiyonunda en önemli yaklaşım seçimliliktir. Kullanılan katı sorbentlerin genel özellikleri şu şekilde olmalıdır [16, 20]:

- i) Çok geniş bir pH aralığında fazla sayıda eser elementleri ekstrakte edebilecek özellikte olmalı,
- ii) Hızlı ve kantitatif sorpsiyon ve elüsyon,
- iii) Yüksek kapasite,

- iv) Geri dönüşümlülük,
- v) Kolay ulaşılabilir olmalıdır.

1.5.2. Çalışmada Katı Faz Olarak Kullanılan Reçineler

Çalışmalarda kullanılan katı fazlar doğal veya yapay reçineler olabilir [21]. Reçineler modifiye edilmeden kullanılabileceği gibi, impregne (doyurulmuş), immobilize (kimyasal bağlı) ve imprinted (baskılı) reçineler de olabilir [22–31]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentlere örnek olarak imidazol [32], tiyol [33, 34] grubu içeren sorbentler, metalfiks şelamin reçinesi [35], fosfin sülfid tipi makro gözenekli polimerler [36], anyon değiştiriciler [37, 38], α -amino piridin reçinesi [39], amin polimerik reçineler [40], tiyoüre bağlı silika jel [41], aktif karbon [42], XAD-7 reçinesi [43], Dowex 1X4 reçinesi [44], Amberlite IRC-718 [45] verilebilir.

Bu tez çalışmasında on-line sistemde bulunan mini kolonda kullanılmak üzere ticari olarak satılan Dowex Maraton C ve Lewatit Mono Plus TP207 reçineleri kullanılmıştır. Dowex Maraton C reçinesi Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde, Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi Au(III) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Ag(I) iyonlarının zenginleştirilmesi için ise yeni bir polimer sentezlendi ve karakterize edildi.

1.5.2.1. Dowex Marathon-C Reçinesinin Özellikleri

Dowex marathon-C kuvvetli asidik katyon değiştiricidir, değiştirme aktivitelerini sülfonil ($-\text{SO}_3\text{H}$) fonksiyonel gruplarından alır [46].

Tablo 1.1. Dowex Marathon C reçinesinin bazı özellikleri

Fonksiyonel Grubu	sülfonil ($-\text{SO}_3\text{H}$)
Matriks	Stiren divinilbenzen kopolimer
Toplam Kapasite	2.0 mol L^{-1}
Nem Tutma Kapasitesi	% 42-48
Toplam Şişme Kapasitesi	%8
Ortalama Tanecik Büyüklüğü	$585 \pm 50 \text{ } \mu\text{m}$

Tablo 1.1.'in devamı

Tanecik Yoğunluğu	1.28 g/ml
Maksimum Sıcaklık Limiti	120 C°
Görünüm	Açık Kahverengi

1.5.2.2. Lewatit Mono Plus TP207 Reçinesinin Özellikleri

Lewatit Mono Plus TP207 zayıf asidik, katyon değiştirici, şelatlayıcı iminodiasetat grupları içeren makro gözenekli reçinedir [47].

Tablo 1.2. Lewatit Mono Plus TP207 reçinesinin bazı özellikleri

Fonksiyonel Grubu	İminodiasetat
Matriks	Çapraz Bağlı Polistiren
Yapısı	Makro gözenekli
Görünüm	Opak, bej
Toplam Kapasite (H-form)	2.2 min. mol/l
Nem Tutma Kapasitesi	wt. % 53 - 58
Ortalama Tanecik Büyüklüğü	>90 % mm 0.4 - 1.25
Hacim Değişimi	maksimum hacim % 30
Raf Ömrü	2 yıl

Yapılan zenginleştirme çalışmalarında iyon değiştirici reçineler ve şelat yapıcı reçineler yanında yaygın olarak polimerik esaslı reçineler de kullanılmaktadır. Önemli reçineler polistiren-divinilbenzen ve metil metakrilat kopolimerleridir.

1.6. Polimerlerle İlgili Kavramlar

Polimer moleküllerini oluşturan küçük birimlere monomer denir. Monomer olarak nitelendirilen temel birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan

yüksek molekül ağırlıklı moleküllere polimer denir. Polimerler makro moleküller olarak da adlandırılır [48, 49]. Polimerler, molekül ağırlıklarına göre doğal, yapay, organik veya inorganik olmalarına, zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına, ısıya karşı gösterdiği davranışa, zincir yapısı veya sentezleme tepkimesine göre sınıflandırılabilir.

Homopolimer: Tekrarlanan tek bir birimden meydana gelen polimerdir.

Kopolimer: Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer biriminin bulunduğu polimerdir. A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Kopolimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde veya aşı kopolimerde olduğu gibi polimerin ana zincirine kimyasal yapısı farklı başka bir zincir bağlanabilir [50].

1.6.1. Polimerlerin Sentezi

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır [50, 51].

1- Kondenzasyon polimerizasyonu,

2- Katılma polimerizasyonu,

Katılma polimerizasyonu iki şekilde yapılır.

a) Serbest radikal polimerizasyonu,

b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu.

1.6.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu iki büyük molekülün birleşerek aradan küçük bir molekülün ayrılması şeklinde olan polimerizasyondur.

1.6.1.2. Katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makromerler zincir yapısını oluşturur. Bu polimerizasyona örnek olarak doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinilklorür gibi monomerlerin polimerizasyonu verilebilir [52].

-Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Süreç plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Polimerizasyon, basit gaz fazı zincir reaksiyonları için kullanılan ultraviyole radyasyon aktivasyon yöntemi kullanılarak başlatılabilir. Reaksiyon geciktirici (retardation) ve inhibitörlerden kolayca etkilenir. Tipik bir zincir polimerizasyonunda başlatıcı etkisi binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna neden olabilir. Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pek çok monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir [52, 53].

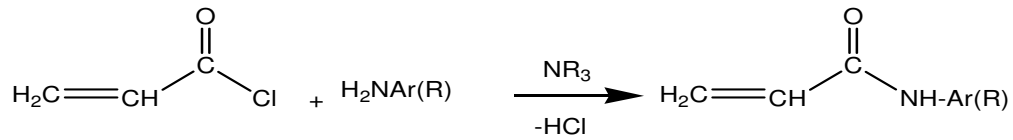
-İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda çifte bağın etrafındaki süstitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı oluşur. Zincir polimerizasyonu radikalik, anyonik veya katyonik olarak gerçekleşebilir. Serbest radikal polimerizasyonunun seçiciliği yoktur. Ancak iyonik polimerizasyon seçimlidir. Polimerizasyon sırasında zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise ise bu tür polimerizasyon anyonik polimerizasyon, karbonyum iyonları ise katyonik polimerizasyon olarak adlandırılır. Çok hızlı olarak ilerleyen iyonik polimerizasyon sistemindeki az miktarda bulunan katalizör ile sistemdeki safsızlıklar çok fazla etkilenirler. Bu nedenle çoğu kez tekrarlanabilir kinetiklerin sağlanması zordur.

İyonik reaksiyonlar elektrostatik kuvvetlerden etkilenir ve bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızı, ortamın polaritesi, iyon çifti yakınlığı ve iyonik solvatasyonuyla değişir. İyonik polimerizasyonda büyüme iyon çiftinin bulunduğu yerden olur ve iyon çiftlerinin yüksek dielektrik sabitli bir ortamda çözünmesiyle ya da çözücüde ayrılmaları ile reaksiyon hızı artar [50].

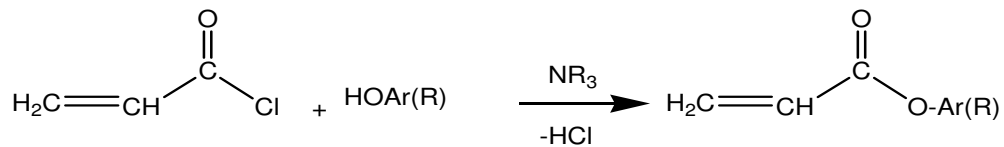
1.7. Fonksiyonel (Met)akrilamit ve (Met)akrilat Monomerlerin Sentez Reaksiyonları

Aktif fonksiyonel (met)akrilamitler, (aril)amin bileşiklerinin (met)akriloil klorür ile reaksiyonlarından elde edilir.



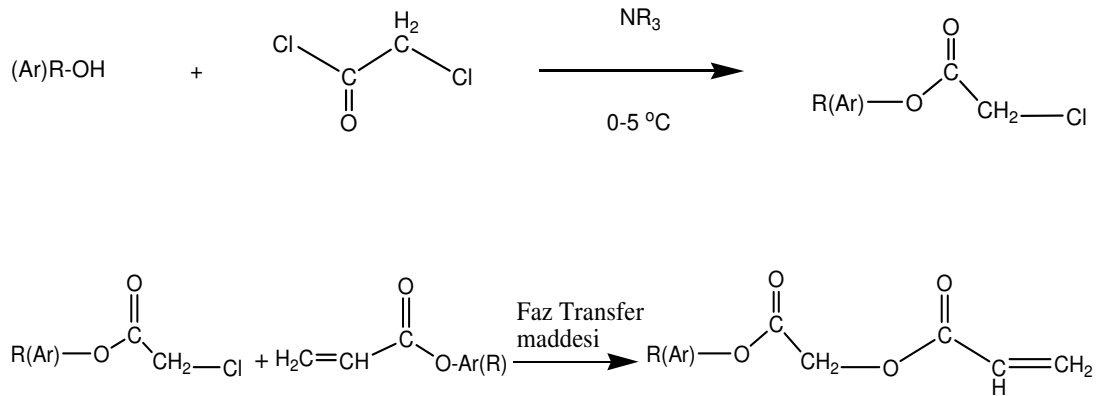
Şekil 1.1. (Met)akrilamitlerin (met)akriloil klorürden sentezi

Aktif fonksiyonel (met)akrilatlar alkil (aril) grubu ihtiva eden alkoller ve N-hidroksiamin bileşiklerinin (met)akriloil klorür ile reaksiyonlarından elde edilir.



Şekil 1.2. (Met)akrilatların (met)akriloil klorürden sentezi

Fonksiyonel metakrilat monomeri sentezlemenin bir diğer yolu da (met)akrilik asit'in kuru sodyum tuzunun aktif halojen taşıyan bileşikler ile uygun şartlardaki reaksiyonudur (Schoutten-Bouman reaksiyonu) [54].



Şekil 1.3. (Met)akrilatların sodyum (met)akrilattan sentezi

Fonksiyonel arilalkoller ile klorasetilklorür'ün reaksiyonundan ariloksikarbonil metilenklorür bileşikleri elde edilir. Bu bileşikler ile sodyum metakrilat'ın reaksiyonundan aril oksikarbonil metil metakrilat monomerleri elde edilir [48, 55, 56].

1.7.1. Metakrilat, Metakrilamit Polimerleri ile Yapılan Eser Element Çalışmaları

2,4-diklorofenil metakrilat ve 8-kinolinil metakrilat monomerlerini ve bu iki monomerin kopolimerlerini sentezleyen Patel ve çalışma arkadaşları, monomer reaktivite oranlarını,

termal ve antimikrobiyal özellikleri ile metal tutma kapasitelerini araştırmışlardır. Monomer ve kopolimer üzerine nikel, bakır ve kobalt nitrat çözeltilerinden ilave ederek, çalkalama tekniği ile metal tutma kapasitelerini incelemişlerdir [57].

Tokaloğlu ve çalışma arkadaşları, yeni bir şelat reçinesi sentezleyerek, (poli[N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-co-divinilbenzen], su örneklerinde FAAS ile bazı eser metallerin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullarda reçinenin sorpsiyon kapasitesi sırasıyla Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) ve Fe(III) iyonları için 25.6, 19.8, 32.1, 41.3, 38.9, 13.9 ve 18.3 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100, bağıl standart sapması $\leq$ % 2.5 ($n = 7$), gözlenebilme sınırı, Cu(II) 0.57, Ni(II) 0.37, Co(II) 0.24, Cd(II) 0.09, Pb(II) 1.6, Mn(II) 0.19 ve Fe(III) iyonları için 0.72 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur [58].

Saçmacı ve çalışma arkadaşları poli(5-metil-2-tiyozil metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-co-divinilbenzen) şelat reçinesi sentezleyip karakterize etmişlerdir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını zenginleştirdikten sonra FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100, bağıl standart sapması $\leq$ % 1.5 ($n = 10$), gözlenebilme sınırı, Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 0.18, 0.11, 0.07, 0.12, 0.18, 0.67, 0.13, 0.06 ve 0.09 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur [59].

Yeni bir şelat reçinesi (poli(2-tiyazilmetakrilamit-co-divinilbenzen-co-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) sentezleyen Yılmaz ve çalışma arkadaşları, sentezlenen polimeri mini kolon dolgu maddesi olarak kullanarak on-line ayırma zenginleştirme ile çeşitli su, biyolojik ve gıda örneklerinde FAAS ile çinko tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 40, 0.04 µg mL⁻¹ Zn(II) içeren örneklerde ($n=10$) bağıl standart sapması % 1.2, gözlenebilme sınırı 2.2 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur [60].

Saçmacı ve çalışma arkadaşları, poli-2-(5-metilizooksazol) metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-co-divinilbenzen) yeni bir şelat reçinesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen reçineyi katı faz olarak kullanmışlardır. Katı faz ekstraksiyonu ile Cr(III)/Cr(VI) türlemesi çalışmışlardır. Yöntemin zenginleştirme

faktörü 200 ve Cr(III) için gözlenebilme sınırı $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesinin 34.3 mg g^{-1} olduğu hesaplanmıştır [61].

1.8. Analit Elementlerinin Önemi ve Yapılan On-Line Çalışmalar

1.8.1. Kurşun

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. $327,5^\circ\text{C}$ de erir ve 1740°C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır.

Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Nitrattan ve klorattan farklı olarak Pb (II) tuzları suda çok daha az çözünür.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunum ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici, yumuşak, kolay dövülebilen özelliklere sahip bir metaldir [62]. Çeşitli yollarla atmosfere yayılan kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri akülerde, tetraetil ve diğer organokurşun bileşikleri gibi kimyasal maddelerde, kalıp oluşturmada, kablolarda, alaşımlarda ve renk verici maddeler olan pigmentlerin eldesinde kullanılır. Bunun dışında kristal cam üretiminde, aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında, renkli lenslerin yapımında da kullanılmaktadır [63]. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır [64, 65].



Şekil 1.4. Kurşun madeni resimleri

Çevre ve insanlar üzerinde olumlu ve olumsuz etkilerinden dolayı kurşun ile ilgili çalışmalar artmıştır. Son yıllarda akış-enjeksiyon sistemleri kullanılarak çevresel ve biyolojik numunelerde çok sayıda kurşun analizi gerçekleştirilmiştir.

Renli Ma ve çalışma arkadaşları, çevre örneklerinde akış enjeksiyona bağlı FAAS ile Cd, Cu ve Pb analizi gerçekleştirmişlerdir. Kolon dolgu maddesi olarak C18 reçinesi, elüent olarak metanol kullanılmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 35, teşhis limiti Cd(II) için 0.8, Cu(II) için 1.4 ve Pb(II) iyonları için $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [66].

Pena ve çalışma arkadaşları, mineral ve süt örneklerinde on-line ayırma zenginleştirme sonrası Pb(II) iyonlarını FAAS ile tayin etmişlerdir. Katı faz olarak aktif karbon kullanmışlardır. Aktif karbon üzerinde tutunan analit iyonları metilizobütilketon ile geri alınmıştır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 50, teşhis limiti $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [67].

Stefen ve çalışma arkadaşları, akış enjeksiyon sistemi ile Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının ayırma zenginleştirmesinden sonra tayinini ICP-AES ile gerçekleştirmişlerdir. Şeleks 100 iyon değiştirici reçine üzerinde tutunan analit iyonlarını 2 M HCl elüe edilmiştir. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 50 ile 105 arasında, teşhis limiti sırasıyla 0.07, 0.03, 0.5, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [68].

Anthemidis ve çalışma arkadaşları, akış enjeksiyon sistemine kombine edilmiş FAAS ile Pb(II) ve Cd(II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Sorbent olarak poli(divinilbenzen-N-vinilpirolidon)-co-polimerik reçine, analit metalleri ile kompleks yapması için ammonyum dietilditiyofosfat (DDTP) kullanmışlardır. Metodun zenginleştirme faktörü Cd(II) için 155, Pb(II) için 180, gözlenebilme sınırı yine aynı sırayla 0.009 ve $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması $4.0 \mu\text{g L}^{-1}$ örnek içeren Cd(II) için % 2.9, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) içeren örnekler için ise % 2.6 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen metot standart referans madde ve eklemeli olarak doğal su örneklerine uygulanmıştır [69].

Abdulmagid ve çalışma arkadaşları, on-line katı faz ekstraksiyon yöntemiyle FAAS'i ile eser düzeydeki Pb(II) iyonlarını tayin etmişlerdir. Sorbent olarak fosfonik asit ve karboksi metil gruplarıyla modifiye edilmiş selüloz kullanmışlardır. Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için, modifiye edilmemiş ve pirokatekol violet veya 8-kinolinol ile modifiye edilmiş C18, Chelex 100, Spheron Oxin 1000 ticari isimle satılan sorbentler,

pirokatekol violet ile modifiye edilmiş Amberlite XAD ve çeşitli katyon değiştirici reçineleri ile modifiye edilmiş selüloz sorbentlerini karşılaştırmışlardır. Yöntemin Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırı $0.17 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [70].

Hirata ve çalışma arkadaşları, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının on-line kolon ile zenginleştirildikten sonra FAAS ile analizini gerçekleştirmişlerdir. İminodiasetat grupları içeren Muramac A-1 şelat reçinesini mini kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Yöntemin zenginleştirme faktörü yedi metal için 90 ile 180 arasında, gözlenebilme sınırı $0.14 - 2.1 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması % $0.7 - 1.7$ arasında değişmektedir. Yöntemin doğruluğu için geliştirilen metot çeşitli standart referans maddelerine uygulanmıştır [71].

Deniz suyu örneklerinde ki bakır, kadmiyum ve kurşun tayinini Kartikeyan ve çalışma arkadaşları akışa enjeksiyon sistemi ile alevli AAS'ni kullanarak yapmışlardır. Mini kolon dolgu maddesi olarak C18 kullanılmıştır. Reçine üzerinde amonyaklı ditizon ile kompleks oluşturan analit iyonları, metanol ile geri alınmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla 80, 90 ve 60, gözlenebilme sınırı 1.2 , 0.6 ve $3.0 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [72].

Bu tez çalışmasında insan sağlığına zararlı, toksit özellik gösteren kurşun iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile akışa enjeksiyonlu FAAS ile analizi gerçekleştirildi. Katı faz adsorbans olarak Dowex Marathon C reçinesi kullanılmıştır. Dowex marathon-C reçinesi kuvvetli asidik katyon değiştirici olup, jel yapısında boncuk görünümüne sahiptir. Kopolimer stiren divinil benzenden oluşmaktadır, fonksiyonel grup olarak sülfonik asit içermektedir [46].

1.8.2. Gümüş

Gümüş yerkabuğunda nadir olarak bulunan değerli metallere dendir. Doğal gümüşün yanı sıra daha çok altın, bakır, civa alaşımları ve arsenik, antimon, çinko cevherleri halinde bulunmaktadır.

Metalik gümüş kuyumculukta, AgBr bileşiği fotoğrafçılıkta, diş protezlerinin yapımında, elektrik kontaklarında, gümüş-çinko ve gümüş-kadmiyum pillerin yapımında, aynaların kaplanması, yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak,

yüzme havuzlarında dezenfektan olarak, gümüş klorür camlara şeffaflık vermek için ve birçok ülkede bozuk para yapımında kullanılmaktadır [73–77].



Şekil 1.5. Gümüş madeni resimleri

Az miktardaki gümüşün bakterileri öldürücü etkisi vardır. Özellikle su da yaşayan mikroorganizmalar ve hayvan lavraları üzerinde çok etkilidir. Bundan dolayı su arıtma işleminde $50 - 200 \mu\text{g L}^{-1}$ (ülkeye bağlı olarak) gümüş içeren filtre kağıtları insan sağlığına zarar vermediği için kullanılmaktadır. Yalnız litrede 400 mg veya daha fazla gümüş içeren suların içilmesiyle böbrek ve karaciğerlerde bazı patolojik değişiklikler gözlenmiştir. Gümüş zehirlenmesinin insanlarda saptanması çok güçtür. Ancak tırnakların renk değiştirmesi bir ölçü olabilir. Gümüş, gözler ve derinin gri-mavi renk aldığı argyria hastalığına neden olur [78, 79].

Gümüşün endüstriyel atıklar ile çevreyi kirletmesi potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Gümüşün olumlu ve olumsuz etkilerinin farkına varılmasından bu yana, gümüş miktarının tespiti ile ilgili sayısız araştırmalar yapılmıştır. Metal miktarlarının sağlıklı ve kesine yakın bir doğrulukta tayininin gerçekleşmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin kullanılması gerekmektedir [73–80]. Son zamanlarda gümüş miktarının tayini için on-line ayırma zenginleştirme yöntemleri sıkça kullanılmaktadır.

Bianchin ve çalışma arkadaşları, on-line katı faz ekstraksiyonu ayırma zenginleştirme sonrası ile su örneklerinde gümüş tayinini FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Katı faz olarak biyosorbent kullanılmıştır. Çalışmanın gözlenebilirlik sınırı Ag(I) için $3.4 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması $15 \mu\text{g L}^{-1}$ gümüş içeren örnekler için % 3.8 ($n = 6$), lineer çalışma aralığı $10 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 21 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem su örneklerine uygulanmıştır [81].

Liu ve çalışma arkadaşları, çeşitli jeolojik ve metalurjik örneklerinde eser düzeydeki Au, Ag, Pd ve Pt analizini on-line akış enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyonu ayırma zenginleştirme sonrası FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada izodifenil tiyöüre ile modifiye edilmiş silika jel, mini kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları; Ag(I) $0.33 \mu\text{g L}^{-1}$, Au(III) $3.2 \mu\text{g L}^{-1}$, Pd(II) $4.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pt(II) için $69 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [82].

Zhang ve çalışma ekibi, çeşitli örneklerdeki eser miktardaki Ag, Au ve Pd'un ayırma - zenginleştirme işleminde akış enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Katı faz olarak sentezledikleri amidinotiyoüredo-silika jeli kullanmışlardır. Gözlenebilme sınırları; Ag(I) $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$, Au(III) $13 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pd(II) için $17 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin kesinliği için bağıl standart sapması ($n = 11$) % 1.2 Ag, % 1.2 Au ve % 1.7 Pd için bulunmuştur [10].

Pu ve çalışma arkadaşları, 2-merkaptobenzotiyazol ile modifiye edilmiş silika jel kullanarak on-line ayırma zenginleştirme sonrası FAAS'de bakır metal örnekleri ve kurşun nitrat örneklerinde gümüş tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin bağıl standart sapması $40 \mu\text{g L}^{-1}$ içeren gümüş örnekleri için ($n = 5$) % 1, gözlenebilme sınırı $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 21$) olarak bulunmuştur [83].

Dadfarnia ve çalışma arkadaşları, Dietilditiyokarbamat ile immobilize edilmiş surfaktant kaplı alumina ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak, akışa enjeksiyonlu sistemde eser düzeydeki gümüş zenginleştirilmesi sağlamışlardır. Akış enjeksiyon sistemi ile reçinede tutunan gümüş iyonları etanol ile elüe edildikten AAS ile tayin edilmiştir. Çalışmanın pH'sı 3 – 4 aralığında, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ gümüş içeren model çözeltiler ile bağıl standart sapma % 4, zenginleştirme faktörü 125, gözlenebilme sınırı $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [84].

Katarina ve çalışma arkadaşları, eser miktardaki gümüş tayini için etilendiamin içeren kitosan reçinesi sentezlemişler ve mini kolon kullanarak, çeşitli su örneklerinde gümüş analizini ICP-MS ile yapmışlardır. Reçine üzerinde tutunan gümüş iyonları 1 M HNO_3 ile elüe etmişlerdir. En iyi çalışma pH'sı 5, gözlenebilme sınırı 0.7 ng L^{-1} , zenginleştirme faktörü 50 olarak bulunmuştur [85].

Bu çalışmada akışa enjeksiyon sistemine FAAS sistemi kombine edilerek eser düzeydeki gümüş miktarlarının tayinleri için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi

geliştirilmiştir. Zenginleştirme işlemi için katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere önce yeni bir monomer sentezlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, -N-H grubu ihtiva eden, 3-metilindol'ün metakriloilklorür ile reaksiyonu sonucunda monomer elde edilmiştir. Daha sonra ticari olarak satılan aktif fonksiyonel grup içeren monomer 2-akrilamido-2-metil-1-propanosülfonik asit ve çapraz bağlayıcı divinil benzen kullanılarak yeni bir polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer mini kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

1.8.3. Altın

Altın ve platin grubu elementleri (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) soy metaller ya da ekonomik olarak değerli olmalarından dolayı değerli metaller olarak isimlendirilirler [86, 87].



Şekil 1.6. Altın madeni resimleri

Altın metali bakır, gümüş ve meteor demiri ile birlikte cilalı taş devrinden bu yana bilinen metallerdendir. M.Ö. 4000 yılından itibaren Mısır'lıların ve M.Ö. 3000 yıllarında Sümerlerin Mezopotamya'da altın üreterek kullandıklarına dair kesin bulgular vardır. Sudan, kuru ve yaş havadan, oksijen ve ozondan, kükürt ve hidrojen sülfürden, azottan ve hidrojenen hatta yüksek sıcaklıkta bile oksijenden, asitli ve bazik çözeltilerden etkilenmediğinden değerli metallere biridir. Bu üstün özellikleri, kendine özgü rengini ve parlaklığını hiç kaybetmediğinden dolayı süs ve ziynet yapımında, kral ve zenginlerin özel eşyalarının yapımında, hatta zenginlik göstergesi olarak tarih boyunca kıymetli madde ve para olarak kabul görmüştür. Kuyumculukta altının genellikle gümüşlü, palladyumlu, bakırlı veya platinli alaşımları çok kullanılır [88].

Elektrik iletkenliği yüksek (bakırdan daha çok gümüşten biraz az) olan ve kolayca kimyasal tepkimeye girmeyen altın en çok elektrik ve elektronik sanayilerde

bağlantıların, terminallerin, baskı devrelerinin, transistörlerin ve yarı iletken sistemlerin kaplanması için kullanılır. Üstüne düşen kızılötesi ışınların yaklaşık % 98'ini yansıtarak geri çevirebilen ince altın levhalar, uzay elbiselerinin başlığındaki göz deliklerinde zararlı ışınlardan korunmayı ve sun'i uyduların yüzeylerinde sıcaklığın denetlenebilmesini sağlar. Büyük büro binalarının pencerelerinde, hem estetik açıdan hem de çevreyle ısı alış-verişini büyük ölçüde azalttığı için ince levhalar halinde altın kullanılır. Lal camlara parlak kırmızı rengini veren, camsı kütlenin içinde kolloidal halinde dağılmış olan çok az miktardaki altındır. Ancak insanlar çoğunlukla takı ve süs eşyası için kullanır [89].

Altın tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) [90], grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS) [91], indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) [92], indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) [93], X-ışınları floresansı (XRF) [94], nötron aktivasyon analizi (NAA)[95] ve spektrofotometre kullanılmaktadır [90–92, 95]. Gelişen teknolojiyle beraber eser element analizlerinde kullanılan cihazlar mevcut ise de, miktarların sağlıklı ve kesine yakın bir doğrulukta tayininin gerçekleşmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin kullanılması gerekmektedir. Ancak böylece incelenecek materyallerde girişim yapabilecek başka bileşenlerin önüne geçilebilir ve ayrıca konsantrasyonun tayin sınırının altında kalması engellenebilir [16, 97]. Gerçek örneklerden soy metallerin konsantrasyonunu arttırmak için kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında birlikte çöktürme [98], solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve sorpsiyon yöntemleri sayılabilir [90, 92, 98, 99]. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu önemli bir yer tutar [98]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentlere örnek olarak imidazol [100], tiyol [101, 102] grubu içeren sorbentler, metalfiks şelamin reçinesi [87], fosfin sülfid tipi makro gözenekli polimerler [103], anyon değiştiriciler [104, 105], α -amino piridin reçinesi [106], amin polimerik reçineler [107], tiyoüre bağlı silika jel [108], aktif karbon [15, 99], XAD-7 reçinesi [29, 109], Dowex 1X4 reçinesi [7, 92], Amberlite IRC-718 [110] verilebilir.

Zhang ve çalışma ekibi, çeşitli örneklerdeki eser miktardaki Ag, Au ve Pd'un ayrılma - zenginleştirme işleminde akış enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyonu metodu geliştirmişlerdir. Katı faz olarak sentezledikleri amidinotiyoüredo-silika jeli kullanmışlardır. Gözlenebilme sınırları; Ag(I) $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$, Au(III) $13 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pd(II)

için $17 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin kesinliği için bağıl standart sapması ($n = 11$) Ag % 1.2, Au % 1.2 ve Pd % 1.7 olarak hesaplanmıştır [10].

Etçioğlu ve İmamoğlu yapmış oldukları çalışmada, amino silika materyali ve etilendiamin silika materyali sol jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Hazırlanan materyaller elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen modifiye silikalar ile kolon yöntemi kullanılarak Au(III) elementinin zenginleştirilme şartları incelenmiştir. Analiz için FAAS cihazı kullanılmıştır ve yöntemin gözlenebilme sınırı $0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [111].

Pohl ve Prusisz, tiyol fonksiyonel grubu içeren Duolite GT-73 şelat reçinesi kullanarak Au(III) ve Pd(II) zenginleştirmesinden sonra analitlerin tayinini ICP-AES ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın gözlenebilme sınırı Au(III) için $0.085 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 50 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi, elektrolitik örneklerle eklemeli ve eklemesiz olarak Au(III) ve Pd(II) tayini için uygulamışlardır [112].

Mladenova ve arkadaşları, sistein ile modifiye edilmiş yeni bir sorbent kullanarak jeolojik ve toprak örneklerinde Au(III), Pd(II), Pt(II) ve Pt(IV) tayinini, katı faz ekstraksiyon ile zenginleştirildikten sonra ETAAS veya ICP-OES ile gerçekleştirmişlerdir. Aletin gözlenebilme sınırına göre ırmak ve deniz suyu örneklerinde Au(III) tayini için ETAAS kullanılmıştır ve gözlenebilme sınırı $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$ ve bakır cevheri ve bakır konsantrasyonunda $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [113].

Pohl ve arkadaşları, iki farklı tanecik boyutuna sahip metalfiks şelamin şelatlayıcı reçine kullanarak Au, Ir, Pd, Pt, Rh ve Ru'un HCl, HNO₃ ve HCl ve HNO₃ karışımli ortamlarda sorpsiyonunu incelemişlerdir. Geliştirilen yöntem analitlerin analizi için anot çamuruna uygulanmıştır. Çalışmanın zenginleştirme faktörü 20, gözlenebilme sınırı Au için $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması % 4 olarak bulunmuştur [114].

Jlang ve Hu, Au(III), Ag(I) ve Pd(II)'un düşük konsantrasyondaki tayinini, nanometre boyutundaki titanyum dioksit (NSTD) üzerinde zenginleştirildikten sonra ICP-AES ile gerçekleştirmişlerdir. Nanometre boyutundaki titanyum dioksit (NSTD) katı faz olarak kullanılmıştır. Optimum koşullarda analitlerin adsorpsiyonu ve geri kazanım çalışmaları sonucunda zenginleştirme faktörü 50, gözlenebilme sınırı Au için 0.016 mg L^{-1} ($n = 3$),

bağıl standart sapması sırayla % 8.7 ($n = 6$) olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem jeolojik örneklerle uygulanmıştır [115].

Şentürk ve arkadaşları, çevre örneklerinde Au(III) tayini için katı faz ekstraksiyonu metodu ile bir ayırma zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Katı faz olarak Amberlit XAD/DDTC, elüent çözeltisi olarak aseton içerisinde 1 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 200, gözlenebilme sınırı $16.6 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması $< \% 6$ olarak bulunmuştur ($n = 10$, 1.0 mg L^{-1}) [116].

Tüzen ve arkadaşları, Dowex M 4195 şelatlayıcı reçine üzerinde Au(III) zenginleştirme gerçekleştirmişlerdir. Katı faz üzerinden analit iyonlarını 4 M NH_3 + 2 M H_2SO_4 ile geri alınmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 31, gözlenebilme sınırı $1.61 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması $< \% 5$ olarak bulunmuştur [117].

Iglesias ve arkadaşları, Duolite GT 73 reçinesi üzerinde Au(III) ve Pd(II) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elüent çözeltisi olarak 0.8 M tiyoüre + 3.0 M HCl kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Au(III) için $0.58 \pm 0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [103].

Saitoh ve arkadaşları, polioksietilen tipi iyonik olmayan surfaktant ile muamele edilmiş polis tiren divinil benzen gözenekli reçine kullanarak Au(III), Pt(II) ve Pd(II)'un katı faz ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elüent çözeltisi olarak 0.5 M tiyoüre ve 0.02 M HCl çözeltisi kullanılmıştır [118].

Soylak ve arkadaşları, bir katı faz ekstraksiyonu ile ayırma zenginleştirme metodu geliştirerek, Au(III), Pd(II) ve Ag(I) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Sorbent olarak aktif karbon/ditiyofosforik asit *O,O*-dietilester (DDTP) kullanılmıştır. Elüent çözeltisi olarak aseton içerisinde 2 M NH_3 çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 20, bağıl standart sapması $< \% 7$ olarak bulunmuştur [119].

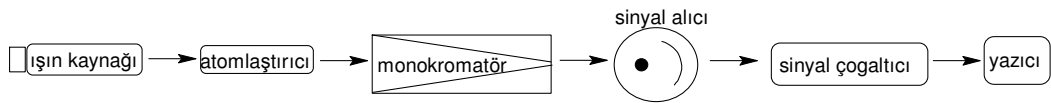
Çalışmamızın son kısmında iminodiasetat grupları içeren Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi mini kolon dolgu maddesi kullanılarak, eser düzeydeki altın miktarının tayini akış enjeksiyon sistemine kombine edilmiş FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

2. BÖLÜM

ANALİZDE KULLANILAN TEKNİKLER

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi

Temel haldeki analiz elementi atomları üzerine absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışın şiddetlerinin ölçülmesi, atomik absorpsiyon spektroskopisinin temelini oluşturur. Atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayıcı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomlarını 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. 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 [2, 13].



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi

Bir örnekteki analit tayini için atomik spektroskopi tekniklerinin seçiminde; analit derişimi, gözlenebilme sınırı ve çalışma aralığı, tek element veya çok element analizi girişimler, kolaylık, maliyet gibi özelliklerinden dolayı çok kullanılan bir metottur [120–122].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Işığı

absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengeye 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 Boltzmann sabitidir. ($k=R/N = 1.38 \times 10^{-23}$ 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 sadece birkaç dar çizgiden (hat spektrumu) ibarettir.

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

Beer-Lambert yasası: $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir [123].

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile ölçülebilen gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır genellikle alevde $mg L^{-1}$, grafit fırında ise $\mu g L^{-1}$ 'dir. Bu gözlenebilme sınırı, toprak, sediment ve 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 [20].

2.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. Çünkü geniş emisyon hatlı kaynak kullanılması halinde ölçülen absorbans değeri hat genişliğine bağlı olarak azalmaktadır.

AAS’de kullanılan başlıca ışın kaynakları, oyuk katot lambaları, çok elementli lambalar, yüksek ışımalı lambalar, elektrotsuz boşalım lambaları ve buhar boşalım lambalarıdır. Bunlardan en yaygın kullanılanı oyuk katot lambasıdır [124].

2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır. Katot analit elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır.



Şekil 2.2. Oyuk Katot Lambası [125]

Anot ile katot arasına 100–400 V gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışıma yaparlar [124].

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. Ancak bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler,

ayrıca üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddeti tek elementli lambaya göre daha zayıftır [124-126].

2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Self absorpsiyonu ortadan kaldırmak ve emisyon şiddetini artırmak için *Sullian* ve *Walsh* tarafından geliştirilmiştir. Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrottan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde 50–100 kat artış gözlenir. Yüksek ışımalı lambalar önceleri büyük ilgiyle karşılandıysa da yapısının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi ve emisyonun kararlı hale gelebilmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle çok sık kullanılmamaktadır [127].

2.1.1.4. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları; OKL'dan daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı OKLları kadar iyi değildir. Elektrotsuz boşalım lambalarının en önemli üstünlüğü vakum UV bölgede kullanılabilmesidir [122, 124].

2.1.1.5. Buhar Boşalım Lambaları

Hg, Na, gibi bazı elementlerin analizlerinde metalik buhardaki glow boşalım lambaları kullanılır (GDL). Elektrotlar arasına 300 V civarında potansiyel farkı uygulandığı zaman, elektronlar lamba içindeki gaz atmosferinin iyonizasyonunu sağlarlar. Bu iyonlar (Ar^+ veya Ne^+) yüzeyden atomik gazların kinetik enerjilerini katottan fırlamaya yetecek dereceye eşit hale gelmesini sağlarlar ve emisyon yaparlar [128].

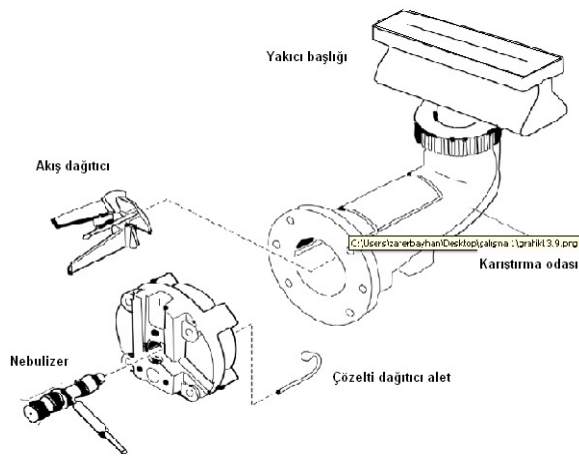
2.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın

etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.2.1. Alevli Yakıcı ve Nebülizör Kullanılan Atomlaştırma

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Basıncı hava yakıcıda iyi bir karışım oluşturmak için örnek çözeltinin yakıcıya emilmesini sağlamaktadır, burada alev oluşturmada yanıcı gazların karışımı ile örnek çözelti karıştırılır ve sonunda atomik aerosol haline getirilir.



Şekil 2.3. Atomik absorpsiyon aletinin yakıcısı [128]

Bu çalışma düzeninde örnek çözelti formunda olmalıdır. Bu güçlü mekanik kurulum yakıcı olarak isimlendirilir ve 1 mm genişliğinde ve 10 cm uzunluğunda dikdörtgen temellidir. Aletin optik yolu alevin uzun boyutları ile uyumlu haldedir (Şekil 2.3) [13, 126-128].

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek 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 [13, 126-128].

Yakıcı olarak hava gazı, metan, hidrojen, etilen, propan, asetilen, siyan, disiyan gazları; yakıcı olarak da hava oksijeni, saf oksijen, ozon ya da azot oksidül gibi kolay bozunup oksijen veren bir bileşik kullanılır. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 2.1' de verilmiştir.

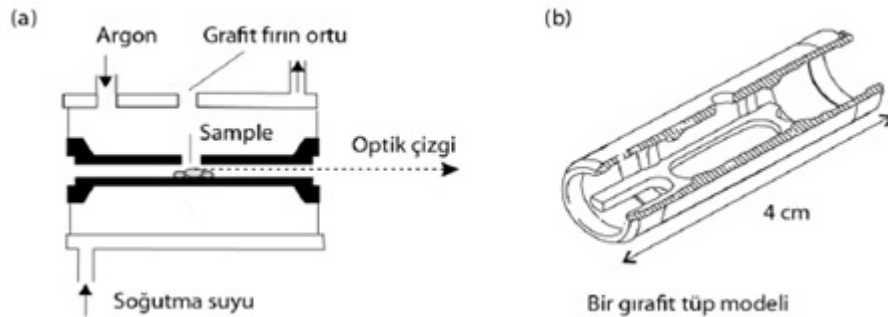
Tablo 2.1. Alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

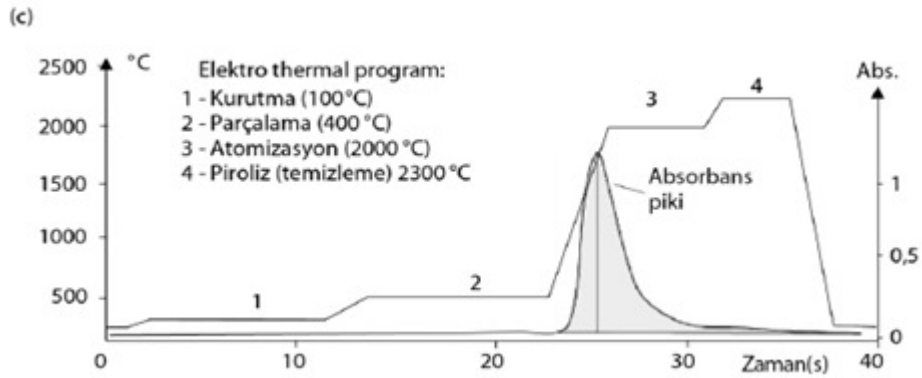
2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırın'dır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı dört basamaklıdır.

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100–110 °C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200–700 °C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur (1800–2500 °C).
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100–200 °C daha fazladır [13, 124].



Şekil 2.4. Elektro termal atomlaştırıcı alet. (a) Grafit fırın joule etkisiyle ısıtılır (b) bir grafit fırının örneği



Şekil 2.4. Elektro termal atomlaştırıcı alet. (c) absorpsiyon sinyallerini zamanın bir fonksiyonu olarak gösteren sıcaklık programlama grafiğinin gösterimi. Ölçümlerde iki tip seçilebilir, absorbans pik yüksekliği veya absorbans integrali (seçilmiş gri kısım). Sıcaklık programlamanın ilk iki adımı inert atmosfer altında gerçekleştirilir. Katı örnekler kullanılabilir [128].

2.1.3. Monokromatör

Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Ayırma prizmanın veya karşılayıcının büyüklüğüne ve dağılım karakterine, spektrometrenin optik sistemiyle ve monokromatörün slit genişliğiyle yakından ilgilidir. Bir monokromatörün ayırım gücü ise onun yakın absorpsiyon bandlarının veya yakın iki spektral bandın ayırım yeteneğine bağlıdır.

Monokromatör iki slitten (bir giriş, bir çıkış) ve dağıtıcı bileşenden (bir prizma veya karşılayıcı) oluşur. Bir cihazın kalitesi spektrometrik tekniklerde (UV-Visible veya plazma-AES gibi) büyük ölçüde monokromatörün niteliğine veya onun spektral band genişliğine bağlıdır. Ama atomik spektroskopide rutin analizler için küçük slit aralığının kullanılmasına gerek yoktur. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır [129].

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.

Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılması istenir [20, 63].

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları

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 [124].

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

Aynı metotla elde edilen sonuçların birbirlerine olan yakınlığının bir ölçüsüdür. Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin ve rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma varyasyon katsayısı veya varyans’dır.

2.2.4. Gözlenebilme Sınırı

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 çözeltinin 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

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim DL değerin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir [124].

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler ve Engellenmesi

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya dolayısıyla sonuçların hatalı bulunmasına neden olan etkilere girişim (interferens) denir. Girişimler negatif ve pozitif yönde ortaya çıkabilir. Girişimler sebeplerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral olarak sınıflandırılabilir [124].

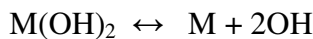
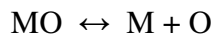
2.3.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır.

1. Kolay uçucu olabilen ya da kararlı olan bileşikler: Alevde ya da fırında bulunan anyonlar analit katyonuyla kolay uçucu hale gelebilen bileşiklere ya da atomlaşma sıcaklığında atomlaşmayan kararlı bileşiklere dönüşebilir.

Bu problemin aşılması ortama serbest hale getiren bir madde ya da koruyucu bir madde ilave edilerek yapılabilir. Serbest hale getiren ajanlar, örnek matriksinde kimyasal girişim yapan türler ile ayrıcalıklı olarak reaksiyon verirler. Koruyucu maddeler, analit ile ayrıcalıklı olarak reaksiyona girer ancak oluşan bileşik buharlaşabilen bir bileşiktir.

2. Ayrışma dengeleri: Alev veya fırında sıcak gazların bulunması ve bunlarla gerçekleşen reaksiyonlar sonucu metal oksitlerinin oluşumu ya da analitin elementel hale dönüşümü söz konusu olabilir. Bu reaksiyonların birçoğu tersinirdir.



Dengedeki metal oksite doğru kayma, analit tarafından absorplanan ışık miktarının azalmasına neden olur. Bu dengenin durumu büyük oranda alev şartlarına (örneğin yakıtça zengin, yakıtça fakir gibi) bağlıdır. Yakıtça zengin yanma karışımlarında oksijen miktarı az olduğundan denge sağa kayar ve atomlaşma artar.

2.3.2. 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. Fiziksel özelliklerin birbirlerine benzetilmesi, 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.

2.3.3. 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.

2.3.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim, girişim yapan bir türün absorpsiyon yada emisyon hattının analitin absorpsiyon yada emisyon hattıyla üst üste çakışması veya monokromatörün bu hatları ayıramayacağı kadar yakınında bulunduğu zamanlarda görülür.

Spektral girişim kaynakları:

— Atomik absorpsiyon ve atomik emisyon hatlarının çakışması: Çok nadir görülen bir girişim türüdür. Bu tür girişim iki hat arasındaki fark < 0.01 nm küçük olduğu durumlarda görülür. Standart ekleme metodunun kullanılmasıyla bu hata giderilebilir.

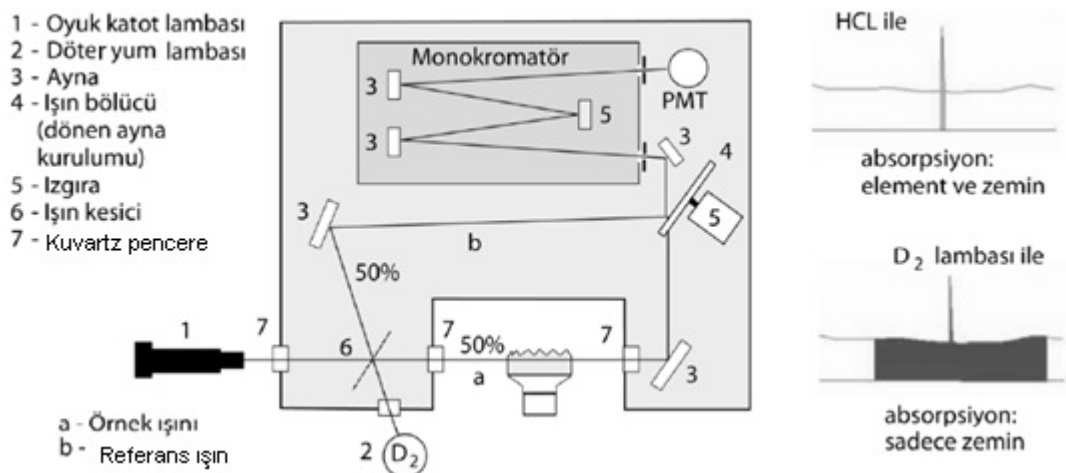
— Zemin Girişimi: Moleküler absorpsiyon ya da ışık kaynağından saçılmalara bağlıdır. Çıkış sinyalindeki artış zemin girişimi sonucu olarak ortaya çıkar. Zemin düzeltme sistemleri kullanılarak bu tür girişim düzeltilebilir.

2.3.5. 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 [122-128].

—Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi ile Zemin Düzeltme Tekniği

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



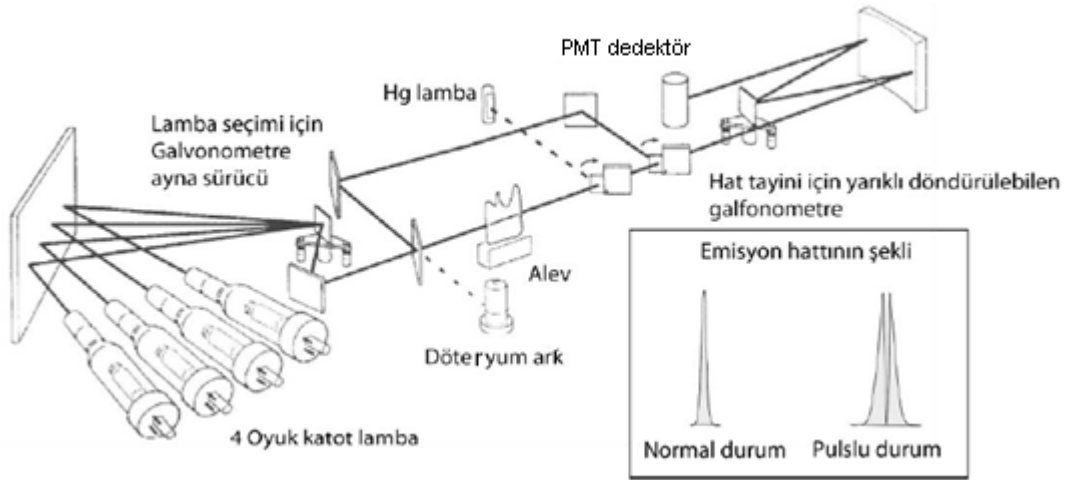
Şekil 2.5. Döteryum lambalı zemin düzeltmeyi gösteren bir AA spektrometresi.

Bu “çift ışın yollu kurulum” döteryum lambası içerir ve burada geniş emisyon OKL ile yayılan spektral hatların üstüne, yarı transparan ayna kullanılarak üst üste bindirme gerçekleştirilir. Işın yolu (a) alevin içinden geçerken, ışın yolu

(b) referans yola sahiptir. Alet iki ışın yoluyla ve iki kaynak için iletilen yoğunlukların oranını ölçer. Düzeltmenin alanı 200–350 nm olarak döteryum lambasının spektral aralığı ile sınırlanır. (Spektro AA-10120, Varian model optik şemanın sunumu)[128].

–Smith-Heiftje düzeltme Yöntemi ile Zemin Düzeltme

Bu tür düzeltme oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığı zaman yayılan ışının self absorpsiyonuna dayanır. Yüksek akımda hat genişliği artar. Ancak yüksek akımın maksimum noktasında atomların self absorpsiyonundan dolayı absorpsiyon pikinin dalga boyuyla çakışan ve pik merkezinde bir minimuma sahip bir bant oluşturur. Yüksek akım ve düşük akım birbirini takip edecek şekilde uygulanır. Toplam absorbands lambanın düşük akımda çalışması durumunda elde edilen absorbandır. Zemin absorbandsı absorpsiyon pikindeki ışının minimum olduğu zamanki ikinci devre boyutunda ölçülür. İki ölçüm arasındaki fark analit sinyalinin verir.



Şekil 2.6. Zemin düzeltme için pulslu lamba. Model Smith-Hieftje pulslu kaynak zemin düzeltme prensibinin kullanımını gösterir. Oyuk katot lambanın emisyon hatlarının lamba voltajının bir fonksiyonu olarak görünümü [128].

—Çift Hat yöntemi ile Zemin Düzeltme

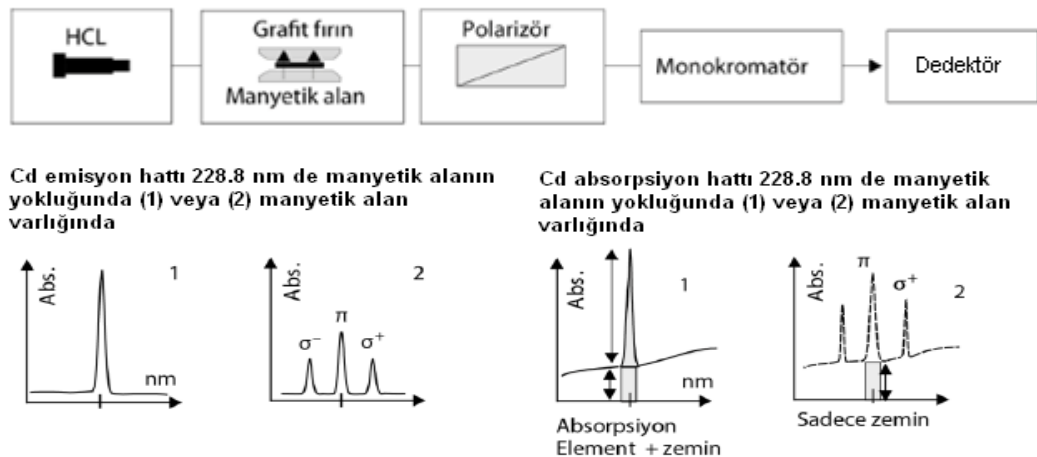
Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci

ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği de geliştirilmiştir.

—Zeeman Zemin Düzeltme

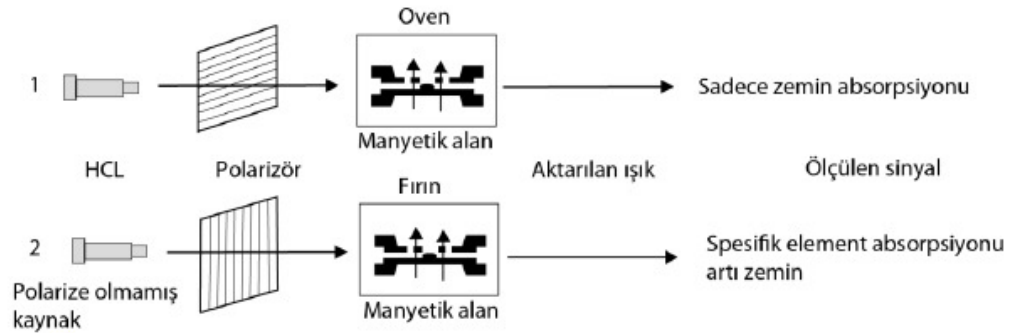
Güçlü bir magnetik alanda atomların enerji düzeyleri yarılr. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluşturduğu orjinal çizginin absorbansına eşittir ve bu çizgiler birbirlerinden yaklaşık 0.1 nm uzaklıktadır. Bu olay zeeman etkisi olarak adlandırılır. Bu ayrılmada merkez π bileşeni orijinal dalga boyunda, σ bileşeni ise merkez bileşenin iki yanında eşit dalga boyu aralığında sıralanır. Ayrıca π bileşeni magnetik alana paralel düzlemde σ bileşenleri ise dik düzlemde polarize olur. Kaynağa yeterince kuvvetli bir magnetik alan uygulandığı zaman hat zeeman etkisiyle yarılr. Bu durumda rezonans hattının π bileşeni, atomik buhar ve moleküller tarafından absorplanırken σ bileşeni sadece atomik olmayan türler tarafından absorplanır.

Başka bir yöntemde ise atomlaştırmada oluşturulan atomik buhara magnetik alan uygulanır. Bu durumda atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans emisyonunu absorplamayacak kadar kaydırılmış olur. Işık kaynağının emisyonu magnetik alana dik olarak polarize edilir. Magnetik alana paralel olan emisyon hattı π bileşeni tarafından absorplanırken, dik olarak polarize edilen emisyon hatları absorpsiyon hattının oldukça dışına kayacağından σ bileşenleri ile çakışmaz. Moleküler absorpsiyon ve saçılma ise her iki polarize durum için aynıdır. Atomik absorpsiyon sinyali iki ölçümün birbirlerinden çıkarılması ile elde edilir. Zeeman etkisinden yararlanılarak zemin absorpsiyonunun düzeltilmesi (elektrotermal atomlaştırmalarda) çok sık kullanılmaktadır [124, 127, 128].



Şekil 2.7. Zeeman etkisi doğrultusunda düzeltme.

Zeeman etkisi ile absorbansın düzeltilmesinde kullanılan aparatların modüler şeması. İki çözüm uygulanabilir; (1) Manyetik alan varlığında ve yokluğunda uygulanan manyetik alan ve sabitlenmiş polarizör, (2) sabitlenmiş manyetik alanla dönen polarizör [128].



Şekil 2.8. Normal Zeeman etkisi. Dönen polarizör metodunun resimsel anlatımı [128].

2.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

Her element için bir lambanın gerekli olduğu AAS’de nitel analiz için uygun bir teknik değildir. Bu sebeple daha çok nicel analizde kullanılır. Tayinler mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeylerinde, eser elementler için yapılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler, su örnekleri gibi pek çok örnekte bulunan eser elementler AAS ile tayin 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 belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlendiği 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 grafiğe

geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi hesaplanır.

2.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen giderilemez. 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 durumlar da, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orijinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standartı 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 edildiği 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 çözeltilerden 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 [13, 124].

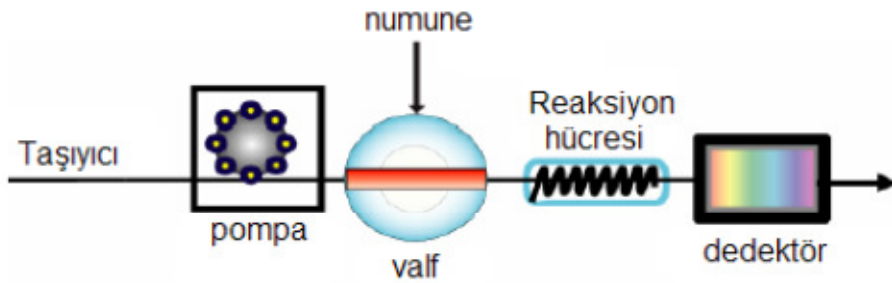
2.5. Akış Enjeksiyon Analiz Yöntemi

Akışa enjeksiyonlu analiz tekniği 1975 yılında Ruzicka ve Hansen tarafından tanımlanmıştır. Ruzicka ve Hansen'in Danimarka'da, Stewart'ın Amerika'da aynı zamanlarda aldıkları patentlerle başlatılan bu yeni teknoloji, hızlı bir şekilde dünyada büyük bir kabul görmüştür [130]. Akış enjeksiyon sistemleri basit temelli, oldukça ucuz donanımlı, elle gerçekleştirilen seyreltme, deriştirme, karıştırma, çözücü ekstarksiyonu 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 [129].

Akış enjeksiyon analizi, uygun bir sıvının hareketli dağılmayan sürekli akıntısına bir sıvı örneğin enjeksiyonunu esas alan yöntemdir. Enjekte edilen örnek hareketli bir bölge oluşturur ve bu sürekli olarak analite özgü sinyal oluşturan bir alıcıya doğru taşınır [130, 131]. Pik yüksekliği veya alanı konsantrasyonla orantılıdır ve bilinen konsantrasyonundaki örneklerle karşılaştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılırlar. Kısaca akış enjeksiyon tekniğinin başarılı bir şekilde çalışması ve uygulanması için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir.

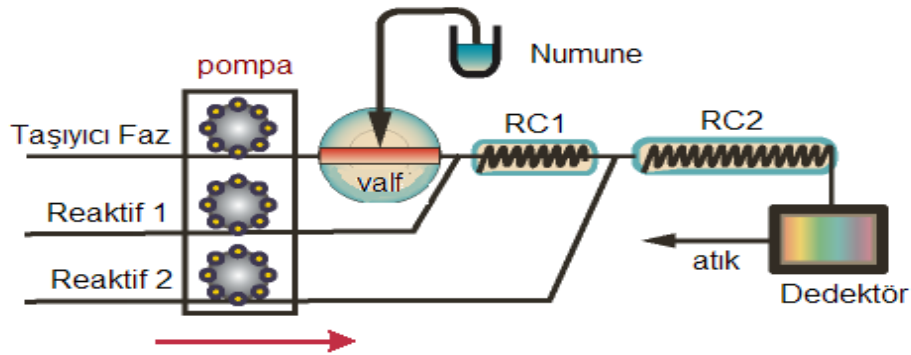
2.5.1. Akış Enjeksiyon Sistemleri

Basit bir akış analizörü; dar bir tüp aracılığıyla taşıyıcı faz akışını sağlamak için kullanılan bir pompa, bir enjeksiyon valfi, numune bölgesinin dağıldığı ve taşıyıcı fazın bileşenleri ile reaksiyona girdiği bir mikro reaktör ve oluşan türlerin kaydedildiği bir dedektörden oluşmaktadır. Akış enjeksiyon analiz tekniği, dedeksiyon anında hiçbir zaman fiziksel dengeye ulaşmaz (akış homojenizasyonu). Günümüzde kullanılan en basit akış enjeksiyon analiz sistemi ise Şekil 2.9’de görülmektedir.

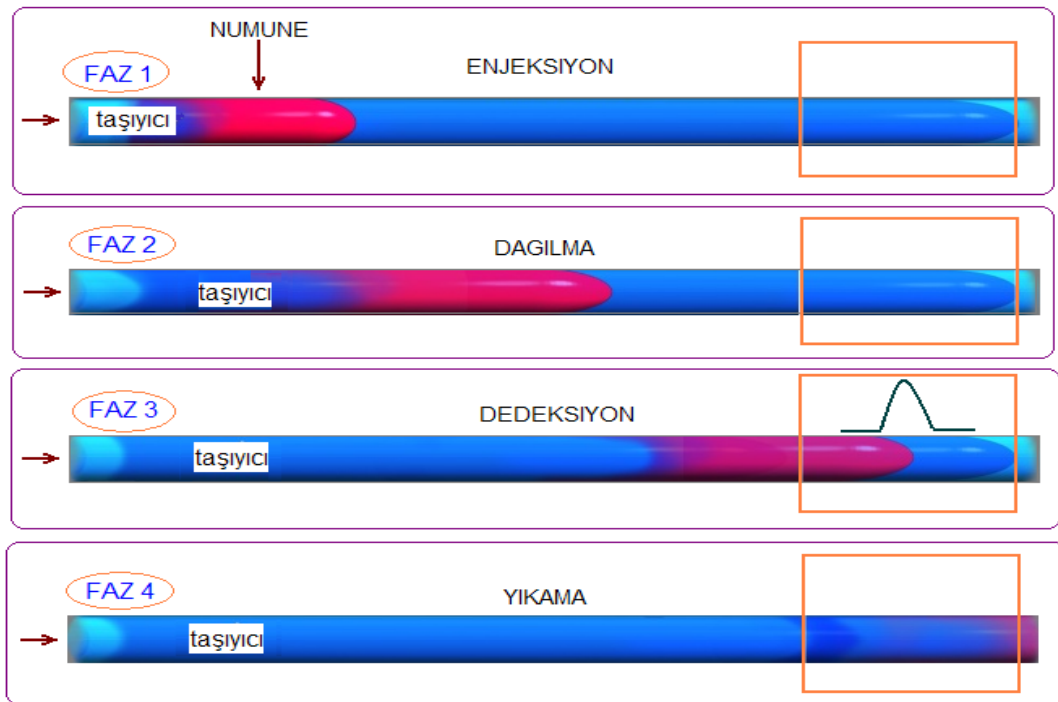


Şekil 2.9. Akış enjeksiyon sistemi

Eğer analitimiz dedektör tarafından algılanabilir bir formda değilse, taşıyıcı faz yardımıyla ilerleyen numuneye reaktif ilavesi yapılarak istenilen reaksiyonun oluşması sağlanır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Akış enjeksiyon sistemlerinde türevlendirme reaktifinin kullanımı



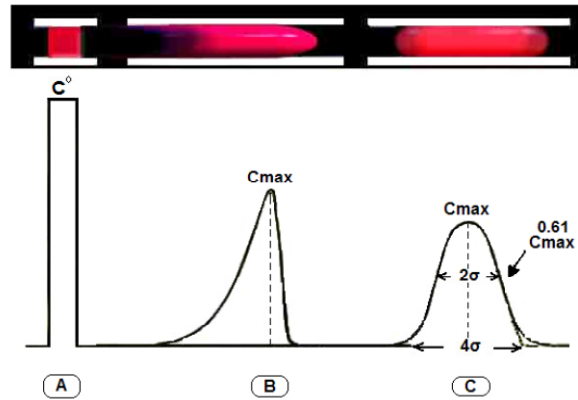
Şekil 2.11. Akış enjeksiyon sistemlerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [135].

Bu sistemlerde, bir taşıyıcı sıvı içine numune enjekte edilir, numune akış yönünde ilerlerken, taşıyıcı faz içinde dağılır. İstenen ürün taşıyıcı faz-numune arasındaki ara yüzeyde oluşmaya başlar ve oluşan ürün, taşıyıcı faz yardımıyla dedektöre iletilir. Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak değişimleri kaydeder.

İstenilen reaksiyonun oluşması için, numune bir taşıyıcı içine enjekte edilir. Numune akış yönünde ilerlerken ortama reaktif ilavesi yapılır ve istenen ürün reaktifle numune arasındaki ara yüzeyde oluşmaya başlar. Oluşan ürün hareketli faz yardımıyla dedektöre iletilir. Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak kolorimetrik absorbans ya da floresans gibi fiziksel parametre değişimlerini kaydeder [124, 130- 132].

3.5.2. Dağılma Katsayısı $D=C_0 / C_{max}$

C_0 orijinal analit çözeltisinin başlangıçta taşıyıcı faz içine enjekte edildiği ve taşıyıcı faz içinde dağılmadığı andaki dikdörtgen şeklindeki analitik çıktı konsantrasyonudur. C_{max} : Enjekte edilen analit çözeltisinin taşıyıcı sistem içinde ilerlemesi sırasında meydana gelen ve sistem içinde dağılmasıyla devamlı konsantrasyonu artan ve pikin tepe noktasında maksimum konsantrasyonuna ulaşan bir gauss eğrisi oluşturan analit konsantrasyonudur. C_0 için analitin başlangıç konsantrasyonu, C_{max} ise taşıyıcı faz içinde dağılan ve maksimum pikin oluşturduğu pik konsantrasyonudur denilebilir [129-131].



Şekil 2.12. Akış enjeksiyon sistemlerinde numunenin dağılımı (a) Dağılıma uğramayan numune bölgesi (Initial Concentration) (b) Dağılmaya uğramaya başlayan numune bölgesi (c) Dağılıma uğrayan numune bölgesi (Gauss Şekli).

2.5.3. Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler

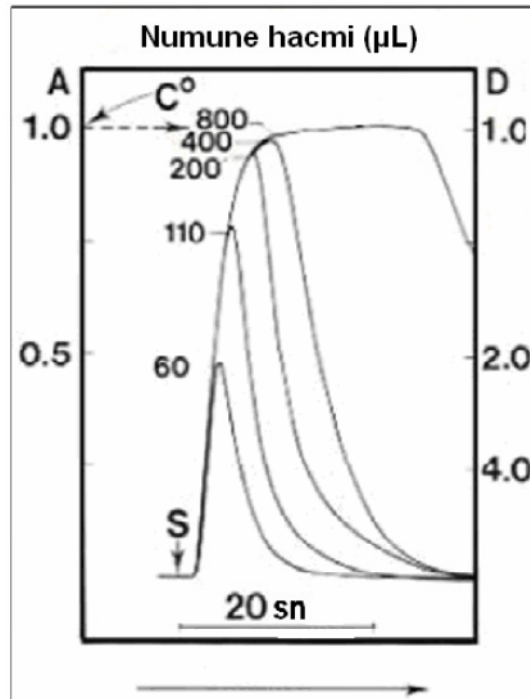
Akış enjeksiyon analizin bağlı olduğu faktörler:

1. Numune hacmi
2. Akış hızı
3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı
4. Reaksiyon hücresi geometrisi
5. Reaksiyon hızı
6. Viskozite

Bu işlemlerin kombinasyonu ile akış enjeksiyon analizinde kimyasal bir dengeye ulaşılmadan numunenin geçişindeki analite ait derişim değışimleri dedektörde sürekli gözlenebilen bir sinyal oluşturur.

2.5.3.1. Numune Enjeksiyon Hacmi

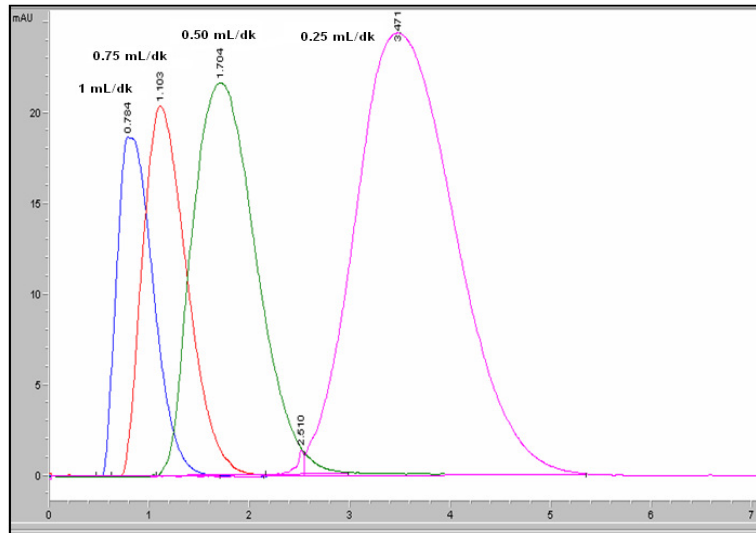
Akış enjeksiyon analizi diğer metotlardan ayıran en önemli özelliklerinden biri numune enjeksiyonudur. Mikro seviyelerde numune enjeksiyonun yapıldığı akış enjeksiyonda, elde edilen pik yüksekliğinin/alanının ve ölçümdeki hassaslığın artmasında numune hacmi oldukça etkili bir faktördür. Şekil 2.13’de görüldüğü gibi enjeksiyon hacmi arttırıldıkça, kararlı bir hal oluşmaya başlamış, bu da hassasiyetin artmasını sağlamıştır [130]. Fakat bu durum sadece sistemin geometrik özellikleri tarafından belirlenen belirli bir hacmin altında geçerlidir. Çoğunlukla akış enjeksiyon sisteminde dağılmayı kontrol etmek amacıyla kullanılan örnek enjeksiyon hacmi 100–200 μL dir. Bununla birlikte çok küçük dağılma veya çok yüksek duyarlılığın arzu edildiği durumlarda daha büyük örnek hacimleri kullanılabilir. En düşük uygulanabilir örnek hacmi enjektörün ve enjeksiyon bölmesinin yapısıyla ilgilidir. Çoğu enjeksiyon bölmeleri 10–50 μL aralığında enjeksiyona izin vermektedir. Enjekte edilen örnek hacminin değıştirilmesi, dağılmanın istenilen şekilde ayarlanması için çok güçlü bir yoldur. Fakat dağılma katsayılarında en fazla 3-4 faktörlük değışmeye neden olabilir [130, 135].



Şekil 2.13. Dağılmada numune hacmi

2.5.3.2. Numune Akış hızı

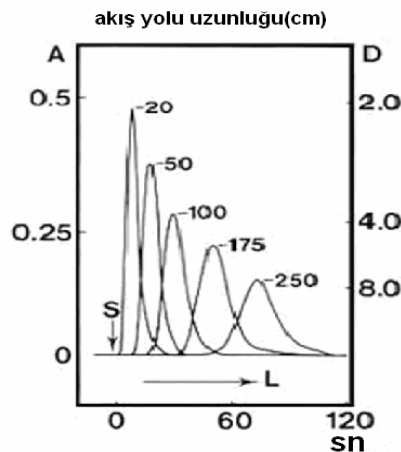
Akış hızının düşmesiyle numune bandının dağılması artar. Pompalama hızı düşürülerek dağılma ve alıkonma süresi arttırılabilir. Alıkonma süresini attırmak ve daha fazla dağılmayı önlemek için yapılacak en etkili yol, akışkanın ileri yöndeki hareketini durdurmak ve reaksiyon tamamlandıktan sonra tekrar hareketi devam ettirmektir. Şekil 2.14’de farklı akış hızları görülmektedir [130, 134].



Şekil 2.14. Numune akış hızı

2.5.3.3. Akış Yolu Uzunluğu ve İç çapı

Ruzicka ve Hansen (1988) kolon uzunluğunun dağılma üzerine etkisinin, örnek bölgesinin dağılması dar kolonlarda kat edilmesi gereken mesafenin kareköküyle arttığını belirtmişlerdir. Bu kural düz kolonlar için geçerlidir.



Şekil 2.15. Akış yolu uzunluğu

Kıvrımlı kolonlarda, kolon uzunluğunun dağılmaya katkısı çok fazla çalışılmamıştır. Kıvrımlı kolonlar, sistemin kararlılığını sağlamak ve kat edilmesi gereken mesafeyi artırmaktadır. Bu radyal dağılmayı arttırıp, eksenel dağılmayı sınırlayan ikincil akışın oluşması yüzündendir.

Örgülü (sarmal) kolonlarda üç boyutlu bir akış üretildiğinden radyal ikincil akış daha fazla artmakta ve akışkan fark edilir ölçüde dağılmayı arttırmaksızın uzun mesafeler alabilmektedir. Bu nedenle örgülü kolonlar hareketli fazın önemli ölçüde seyreltme yapmasına fırsat vermeden enjekte edilen bölgenin alıkonma zamanını önemli ölçüde artırmaktadır [136, 138, 139].

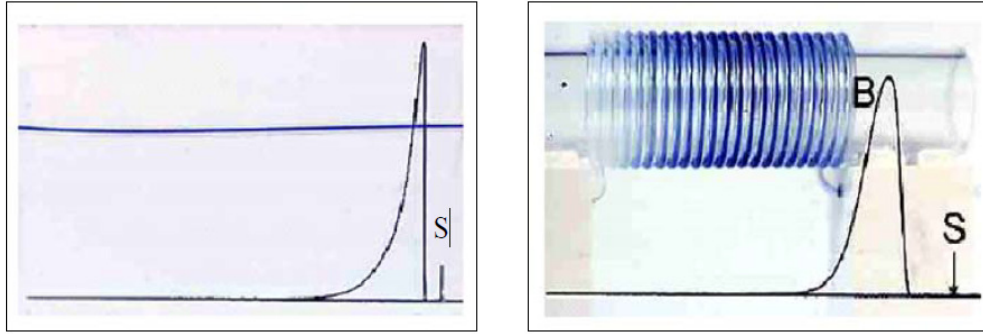
Kullanılan borusal hattın iç çapı da çok önemlidir. Kullanılan borusal hattın iç çapı küçük olduğunda kullanılan numune hacminde ve reaktant miktarında bir azalma olur. Buna rağmen dar borusal yollar akış direncini arttırır. Ayrıca akış yolu uzadıkça deney süresinde de bir artış olur [141].

Kolon iç çapının dağılmaya etkisi üzerine Karlberg ve Pacey tarafından yapılan çalışmada, iç çapın 0.35–0.9 mm aralığında olması halinde dağılmaya katkısının önemsiz olduğu ifade edilmiştir [140]. Fakat kullanılan sistemin orta dağılmalı bir sitem olduğu belirtilmiştir. Eğer daha sınırlı dağılmaya sahip olan akış enjeksiyon sistemine bir atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) detektörü bağlanırsa kanalın iç çapının dağılmaya daha fazla katkısı olacağı öne sürülmüştür. Örneğin 15 cm uzunluğunda 0.35 mm iç çapa sahip kolon kullanıldığında dağılma katsayısı 1.02 olarak elde edilirken; 1.05 mm iç çapa sahip kolon kullanıldığında dağılma katsayısının 1.41'e ulaştığı görülmüştür. Bu durum sinyalin şiddetinde % 30'luk bir azalmaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle genellikle sınırlı dağılmaya sahip sistemlerde kolon iç çapının dağılma üzerine etkisi göz önüne alınmalıdır. Bu bağlamda dikkatsizce yapılan kolon bağlantıları sırasında istenmeyen kısmi genişlemelerden kaçınılması için önlem alınmalıdır. Bu genişleyen bölümler dağılmayı önemli ölçüde artıran küçük karıştırıcı bölmesi gibi davranırlar [134, 136, 140].

2.5.3.4. Reaksiyon Hücresi Geometrisi

Analit dedektör tarafından bazen algılanmayabilir, bu durumda dedekte edilir bir forma dönüşmesi gerekir. Analitin dedektör tarafından algılanabilir bir forma dönüşmesi için bir reaktant ile reaksiyona sokulması gerekir. Reaksiyona sokulan numune ve reaktant

akış süresinde tamamen reaksiyona girmediginde ya da reaksiyon sırasında numune ve reaktant tam olarak düzgün bir dağılım oluşturmadığı durumlarda reaksiyon hücreleri kullanılır. Kullanılan reaksiyon hücrelerinin geometrisi reaksiyonun hızına bağlı olarak ve düzgün bir dağılıma oluşması için çok önemlidir [141].



Şekil 2.16. Reaksiyon hücresi geometrisi

Şekil 2.16'nin sol tarafı numunenin simetrik bir dağılmaya uğramadığını gösterir. Şeklin sağındaki akış hücresi ise helezon bir şekil aldırılarak sarılmıştır. Numunenin dedeksiyonunun sonunda çıkan pik simetriğe yakın bir şekil almıştır. Reaksiyon hücresi numunenin simetrik dağılmasını sağlamaktadır [130, 134].

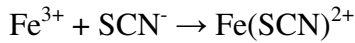
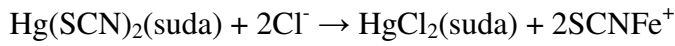
2.5.3.5. Reaksiyon hızı

Akış enjeksiyon sistemlerinde reaktant ile numunenin reaksiyon hızı çok önemlidir. Çünkü akış enjeksiyon sistemleri çok hızlı ve çok kısa zamanda analiz yapan sistemlerdir. Reaksiyon hızı yüksek olan bir analizde dağılma çok fazla olmaz. Ayrıca böyle bir analizde kullanılan reaksiyon hücresi ve akış yolu uzunluğu kısa olur. Fakat reaksiyon hızı yavaş olan bir analizde dağılma artar. Reaksiyon hızı yavaş olduğu için kullanılan akış yolu ve reaksiyon hücresi uzunluğunda bir artış olur. Bu da dağılmanın artmasına sebep olmaktadır [130, 134].

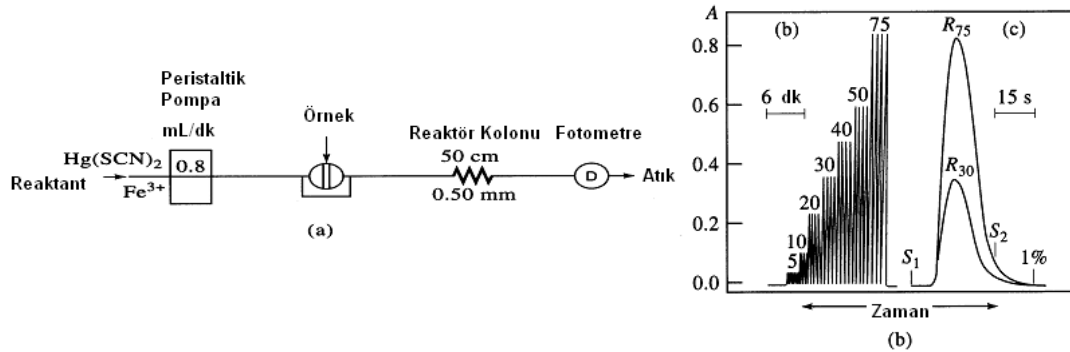
2.5.3.6. Tekrarlanabilirlik

Akış enjeksiyon analizi % 100'e yakın bir tekrarlanabilirliğe sahiptir. Şekil 2.17.'de klorür analizine ait bir akış enjeksiyon sistemi görülmektedir. Sistemde taşıyıcı faz olarak Fe(III) iyonlarını ihtiva eden civa tiyosiyanat çözeltisi kullanılmıştır. Taşıyıcı fazın akış hızı dakikada 0.5 mL'dir. Kullanılan numune miktarları 5 ile 75 ppm arasındadır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini göstermek için, her bir numune dörder defa

enjekte edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 30 μL 'dir. Saatte yaklaşık olarak 120 tane numune enjekte edilebilir. Şekil 2.17'de klorür akış enjeksiyon sisteminde tayini: a) akış diyagramı, b) 5–75 ppm klorür içeren standartların dörder defa tekrar çalışmasından elde edilen kaydedici çıktısı ve c) çalışmadan çalışmaya düşük analit aktarımını (% 1'den az) göstermek için iki standardın hızlı tarama çıktısı. Burada % 1 ile işaretlenen kısmın, bir numunenin tam enjekte edildiği S_2 zamanına karşılık gelmektedir. Klorür iyonları kolorimetrik bir renklendirici reaktif, bir peristaltik pompa yardımıyla numunenin akış sistemine girmesini sağlayan bir musluğa doğrudan gönderilmektedir. Numune ve reaktif 50 cm uzunluğundaki helezon şeklindeki reaktör kolonu içinden geçirilmektedir; reaktif burada numune içine difüzenir ve aşağıdaki reaksiyona göre renkli bir ürün oluşturur [130, 134].



Kırmızı

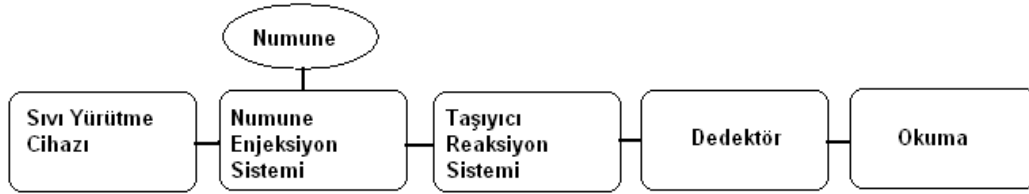


Şekil 2.17. Tekrarlanabilirlik

2.6. Cihaz

Akış enjeksiyon sistemlerinde kullanılan cihazlar temel olarak üç önemli kısımdan meydana gelir. Bunlar örnekleme yapılıp enjeksiyon valfleri, itme kuvvetinin oluşturulduğu peristaltik pompa ve bağlantı tüplerinden oluşur.

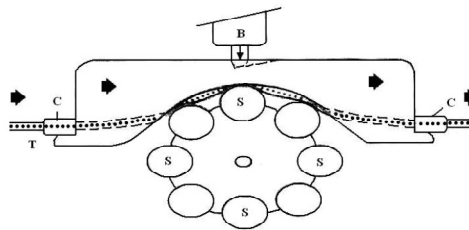
Yapılan çalışmaya göre valfler, reaksiyon hücresi, fotometrik akış hücresi ve dedektör gibi parçalar sisteme ilave edilebilir. Günümüzde bu sistemler artık çok ilerlemiş; daha hassas ve seçici analizlerin gerçekleştirilebilmesi yani zenginleştirme ve ayırma işlemlerinin yeterince meydana gelmesi veya yakma işlemlerinin kusursuzca gerçekleşmesi için aparatlar da bağlanmaktadır [141].



Şekil 2.18. Akışa enjeksiyonlu analiz için blok diyagramı

2.6.1. Peristaltik Pompalar

Peristaltik pompalar çok yönlü itme kuvveti sağlayan aletlerdir. Şüphesiz çok sıklıkla sadece akış-enjeksiyon analizinde değil diğer sürekli-akış analiz sistemlerinde de kullanılmaktadır. Böyle pompaların çok yönlü kullanılmalarının altında paralel pompa tüpleri sayesinde çok kanallı özellik sunmaktadır. Peristaltik pompaların dezavantajları yüksek titreşimlerinin olması, uzun sürede akış hızının kararsızlığıdır. Avantajları ise pompa tüpleriyle ilgili olarak 300 saatlik çalışma süresine sahip olmaları, çoğu organik çözücüye ve kuvvetli asitlere olan dirençleridir. Bütün bu olumsuzluklara rağmen pompalar düzenli kullanıldıklarında kabul edilebilir bir performans ortaya koyabilirler.



Şekil 2.19. Peristaltik Pompa, B:sıkıştırma noktası, C: tüp uçları, S: silindir, T: tüp

İtme kuvveti sağlayan bir alet akış enjeksiyon analizinin kalbi olarak görüldüğünden onun doğru kullanımı bütün sistemin performansı açısından birinci derecede önceliğe sahiptir. Peristaltik pompayı kullanırken dikkat edilmesi gereken kurallar:

- İyi bir performans sağlanabilmesi için tüplere uygun basınç sağlanmalıdır. Bunun için sıkıştırma ayarı silindirlerin üzerinde iyi yapılmalıdır.

b) Pompa tüpleri uzun ömürlü olabilmeleri ve yumuşak bir işlem gerçekleştirebilmeleri için küçük miktarda silikon bir yağla yağlanmalıdır.

c) Yeni ve kullanılmış pompa tüpleri veya çeşitli marka ve maddelerden yapılmış pompa tüpleri silindirlerde beraber kullanılmamalıdır. Böyle bir kullanım basıncın sağlıklı bir şekilde kontrolünü gerçekleştiremez.

d) Ticari pompa tüplerinde renk kodlarına dikkat edilmelidir.

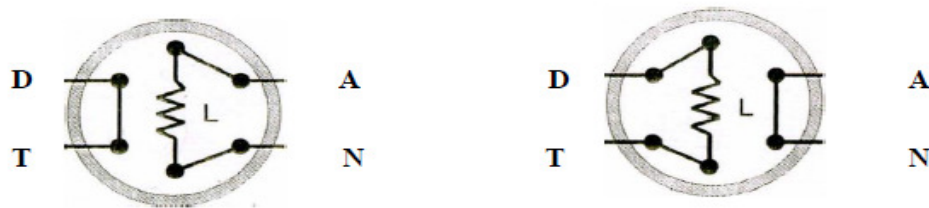
e) Bazı çözeltiler için uygun pompa tüpü çeşitleri kullanılmalıdır.

PVC (Tygon) tüpler bazı organik çözeltiler için yeterli olmayabilir. Bunun için Solvaflex, Verdoprene, Marprene, Viton gibi geniş çözücü aralığındaki tüpler tercih edilmelidir [144].

2.6.2. Enjeksiyon Valfi

Enjeksiyon valfinin temel görevi, hareketli bir taşıyıcı akış içinde numunenin belirli bir hacminin kayıp olmadan sisteme girişinin sağlanmasıdır. Fakat bu işlem zamanla reaktifin numuneye enjeksiyonu, kolon kullanarak ön zenginleştirmenin yapılması ve taşıyıcı tüpler ile akış yönünün değiştirilmesi gibi diğer görevler için geliştirilmiştir. Bu gün, enjeksiyon valfleri akış enjeksiyon atomik absorpsiyon spektrometresinde çok fonksiyonlu, otomasyonun sağlandığı ve çözücü desteği gibi rutin amaçlar için kullanılır.

Başarılı bir analiz için, numune çözeltisinin bir puls veya bir sıvı damlası oluşturacak şekilde hızla enjekte edilmesi önemlidir. Ayrıca enjeksiyonlar taşıyıcı akımın düzenini bozmamalıdır. Akış enjeksiyon analizinde genellikle 6 ve 8 uçlu döner valfler kullanılır. 6 uçlu döner valflerin dizaynı Şekil 2.20' de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. 6 uçlu döner valf. D: dedektör, T: tüp, L: yükleme, A: atık, N: numune girişi

Burada döndürücünün üstünde 6 uç vardır. Enjeksiyon valfini kullanarak istenilen kısım aktif hale getirilerek işlem yapılır. Akış enjeksiyon atomik absorpsiyon spektrometresinde valfler basit amaçlar için kullanılabilir, fakat on-line ayırma ve zenginleştirme gibi çok amaçlı işlemler için yeterli olmayabilir [142].

2.6.3. Taşıyıcı Boru ve Bağlantılar

Akış enjeksiyon analiz sisteminde taşıyıcı borular değişik bileşenler arasındaki bağlantıyı sağladığından dolayı temel bir görevi vardır. Genellikle akış enjeksiyonda çözelti, akışkanın plastik borular içinde silindirlerle sıkıştırıldığı bir peristaltik pompayla sistem boyunca taşınır. Piyasada bugün çok çeşitli boyutlarda boru çeşitleri vardır. PTFE tüpleri 0.35–1.0 mm iç çapa sahip olup, inert ve yarı saydam özelliklerinden dolayı sık kullanılırlar. Tüp duvarlarının sağlam olabilmeleri için 0.5 mm'den daha ince olmamalıdır. Çoğu analiz için 0.5–0.7 mm iç çapa sahip tüpler tavsiye edilir. Bu boyutlar boru içinde oluşabilecek iç direnci en aza indirmek için yeterlidir. 1 mm'den daha büyük tüpler yüksek dilüsyon faktörleri veya gaz geçen sistemlerde kullanılırlar. Tüp boyutları sistemin kusursuz çalışması ve numunenin dağılımının gerçekleşmesi için diğer bileşenlerle uygun olmalıdır [20, 130].

2.6.4. Alıcı (Dedektör)

Akış enjeksiyon analizlerine hemen hemen tüm detektörler uyarlanabilmektedir. Dedektör olarak analitin konsantrasyonu ile orantılı elektriksel bir sinyal verebilenler çoğunlukla tercih edilmektedir. Dedektör bir bilgisayar veya potansiyometrik bir kaydediciye veri sistemlerini ve kayıt yaptıracak çıkış sinyalini verebilmelidir. Işık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmeli, sessiz, süratli, sinyal üretme zamanının kısa olması, kararlı olması önemlidir ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Aletin kanalları, akışta türbülansa yol açmamalıdır. Klinik kimyasal uygulamalarda en yaygın kullanılan dedektörler kolorimetreler ve spektrofotometrelerdir. Akış hacmi 8 μ L kadardır. Akış enjeksiyon analizinde kullanılan diğer detektör yöntemleri florimetri, atomik absorpsiyon spektrofotometri, alevli emisyon spektrofotometri, türbidimetri, lüminesans ve farklı elektro analitik alıcılar özellikle iyon seçici elektrotlardır. Pik yükseklik ölçümleri bir kaydedici (recorder) ile elde edilir. İdeali 0.5 saniyeden daha az sürede sonuç verenidir. Pik alanlar gerek görülürse bir kromatografik integrasyonu ile de hesaplanabilir [20, 130].

2.6.5. Karıştırma Reaktörleri

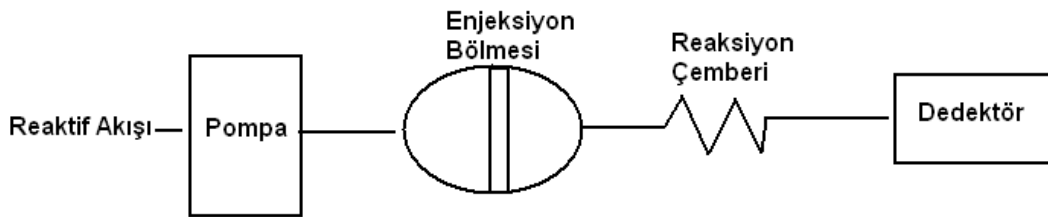
Karıştırma reaktörleri spiral ve örgülü reaktörler olarak sınıflandırılmıştır. Akış esnasında iki ya da daha fazla birleştirilmiş bileşiğin sürekli olarak karıştırılması plastik tüplerden yapılan spiral ve örgülü reaktörlerin ana görevleridir. Spiral reaktörler 10–20 mm çapındaki spiraller kullanılarak üretilmiştir. Genellikle numune ve reaktifin karışımında kullanılır [8, 142].

2.7. Analitik Çalışmalarda Yaygın olarak Kullanılan Akış Enjeksiyon Sistemleri

Analitik çalışmalarda çoğunlukla kullanılan akış enjeksiyon sistemleri, tek kanallı sistemler, iki kanallı sistemler, üç kanallı sistemler, reaksiyon enjeksiyon tipi akış enjeksiyon sistemleri ve çok dedektörlü sistemler olarak sınıflandırılabilir [136, 140].

2.7.1. Tek Kanallı Sistemler

Akış enjeksiyon analiz düzeneğindeki akış sistemi pompa ile sağlanır. Pompa, reaktifi içeren hareketli fazı sisteme vermektedir. Reaktif içeren bu akış içerisine bilinen hacimdeki numune enjekte edilir. Reaktif ve numune dağılma ile karışır, reaktör kısmında ürünler oluşur ve oluşan kimyasal ürünler dedektöre ulaşır. Şekil 2.21’de tek kanallı bir akış enjeksiyon analiz sisteminin şeması görülmektedir.



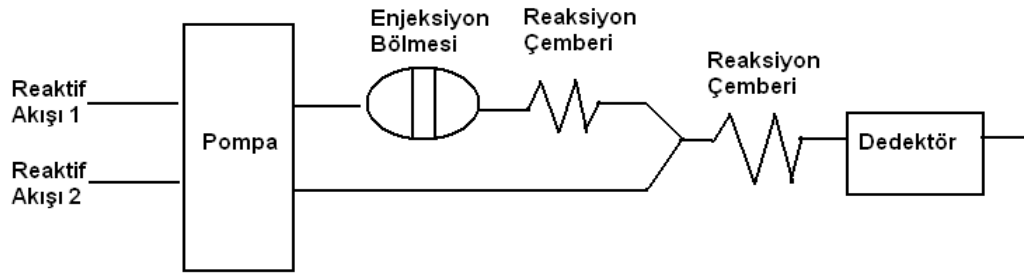
Şekil 2.21. Tek kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması

2.7.2. İki Kanallı Sistemler

İki kanallı sistemlerin iki farklı kullanımı mümkündür. Eğer bir kimyasal reaksiyon meydana geliyorsa sistem tek kanallı sistemlere benzemektedir. İki kanallı sistemlerde örnek, reaktif içermeyen bir hareketli faz içerisine enjekte edilir, daha sonra reaktif ile birleşir. Böylece örnek ile reaktif daha homojen bir şekilde karışır. Tek kanallı sistemlere göre duyarlılık ve performansı daha iyidir. Bu nedenle tek kimyasal reaksiyonun

gerçekleştiği çalışmalarda iki kanallı sistem tek kanallı sistemlere göre daha fazla tercih edilir.

İki kimyasal reaksiyon meydana geliyorsa, örnek ilk olarak birinci reaktifi içeren hareketli faza enjekte edilir. Analit ile reaktifin kimyasal reaksiyonu sonucunda ara ürün oluşur. Oluşan ara ürüne ikinci bir reaktif reaksiyona girer ve son olarak oluşan ürün dedektöre gider. Şekil 2.22’de çift kanallı bir akış enjeksiyon analiz sisteminin şeması görülmektedir.

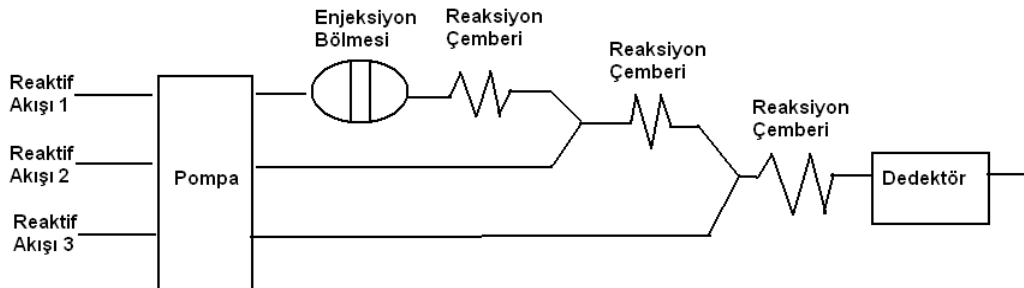


Şekil 2.22. İki kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması

2.7.3. Üç Kanallı Sistemler

İki şekilde kullanımı mümkündür. Eğer örnek ile reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyonlar iki basamaktan oluşuyorsa, örnek reaktif içermeyen hareketli faza enjekte edilir. Bu akış aracılığı ile örnek daha sonra ilk reaktif ile reaksiyona girer ve oluşan ürünler dedektöre gider.

Üç kimyasal basamak içeren kullanımda örnek, ilk reaktifi içeren akışa enjekte edilir. Bu reaksiyonun ürünü daha sonra ikinci reaktif ile reaksiyona girer. Son olarak oluşan ürün dedektöre gider ve tayin edilir.

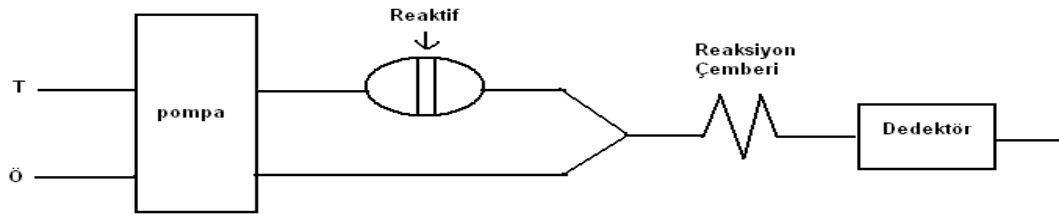


Şekil 2.23. Üç kanallı akış enjeksiyon analiz sistemi blok şeması

Kullanıma bağılı olarak bu sistemleri türevlendirmek mümkündür. Örneğin reaktif enjeksiyon tipi veya çoklu dedektör içeren sistemler oluşturulabilir.

2.7.4. Reaktif Enjeksiyon Tipi Akış Enjeksiyon Sistemi

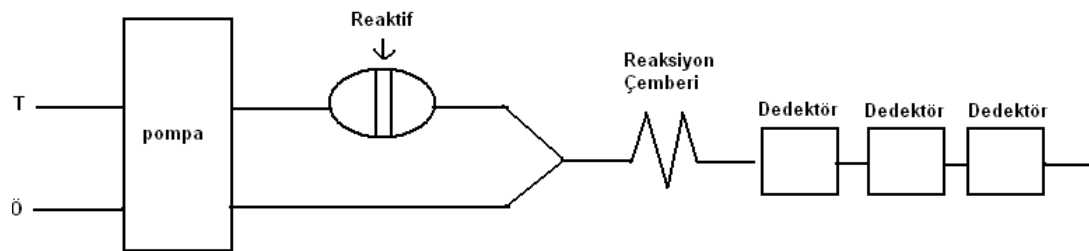
Deniz suyu analizleri, sürekli atık su izleme uygulamaları gibi örnek materyalinin fazla olduğu durumlarda reaktif enjeksiyon veya ters akış enjeksiyon tekniği kullanılır. Burada sürekli akan örnek üzerine reaktifin enjeksiyon veya ters akış enjeksiyon tekniği kullanılır. Bu şekilde uygulamayla hem reaktifin ekonomik kullanımı sağlanır hem de analitik duyarlılığın artırılması mümkündür. Şekil 2.24’de



Şekil 2.24. Reaktif enjeksiyon tipi sistemi blok şeması.

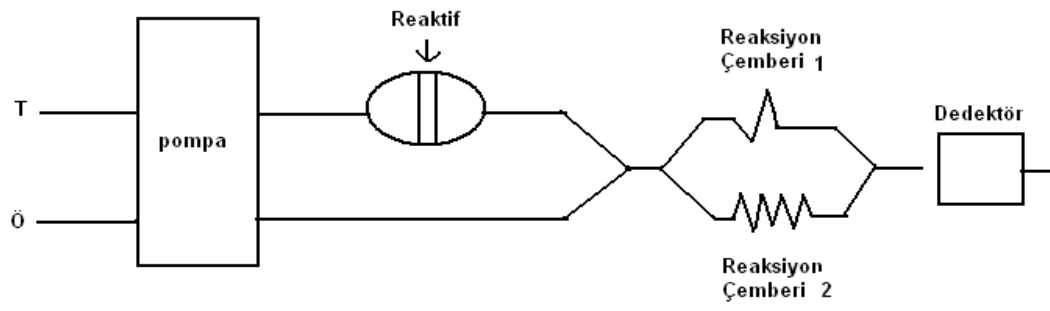
2.7.5. Çok Detektörlü Sistemler

Akış enjeksiyon sistemlerinde çok sayıda eş zamanlı veya çok hızlı bir şekilde kısa aralıklarla tayin etmek için birden çok dedektör kullanılabilir.



Şekil 2.25. Çok detektörlü sistemlerin blok şeması.

Başka bir akış enjeksiyon sistemi de örnek, enjeksiyondan sonra ikiye ayrılıp, alıkonma zamanı farklı olan reaksiyon çemberlerine gönderilir. Daha sonra, dedektöre ulaşmadan yeniden birleştirilmesi sağlanır. Böyle bir sistemde bazen birden çok dedektör uygulanabilmektedir [136, 140].



Şekil 2.26. Yarıklı tek detektörlü sistemlerin blok şeması.

3. BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Analizde Kullanılan Aletler

3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Çalışmada PerkinElmer Marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. 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 (D_2 lamba) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. PerkinElmer Marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

Kurşun, gümüş ve altın analizinde kullanılan oyuk katot lambalarının dalga boyu, yarı 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)
Pb	283.3	0.7	15
Ag	328.1	0.7	5
Au	242.8	0.7	10

3.1.2. Akış Enjeksiyon Sistemi

Çalışmamızda bölümümüzde mevcut olan akış enjeksiyon sistemi kullanılmıştır [143, 144]. Akış enjeksiyon sisteminin şematik diyagramı Şekil 3.2’de verilmiştir.

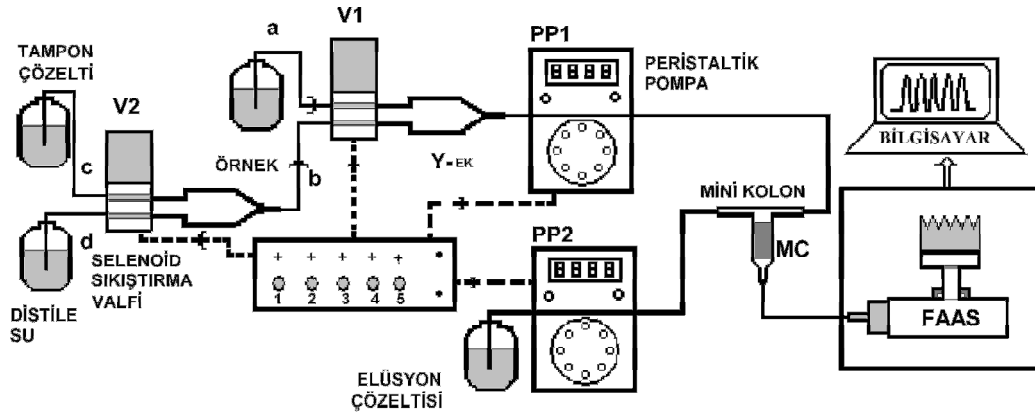


Şekil 3.2. Araştırma laboratuvarında kurulan akış enjeksiyon sistemi

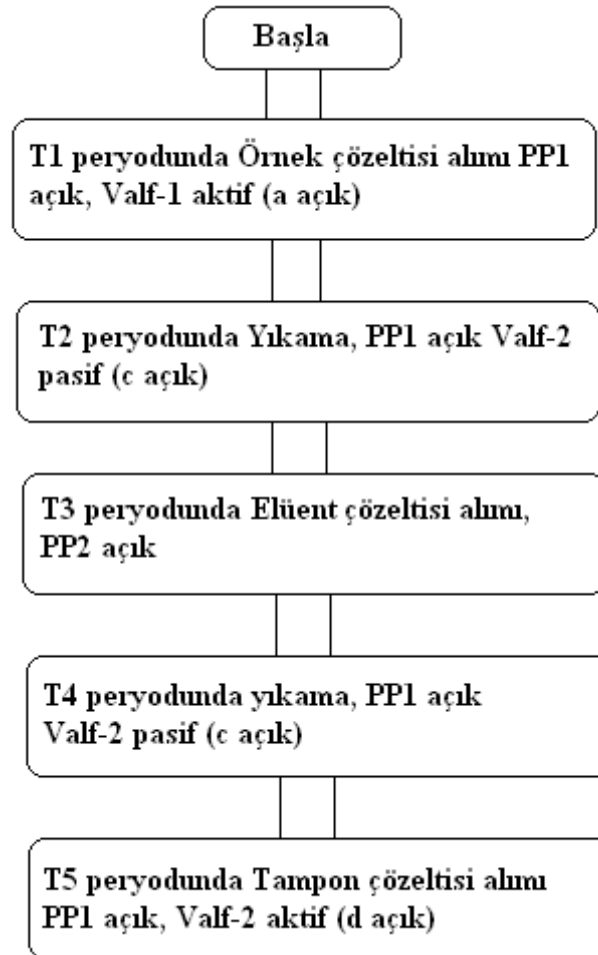
Akış enjeksiyon sistemimizde iki adet peristaltik pompa (PP1 ve PP2), iki adet valf (Valf-1 ve Valf-2), zamanlayıcı ve mini kolon bulunmaktadır.

Beş kanallı zamanlayıcı, peristaltik pompaların ve valflerin çalışmasını sağlamaktadır. Her bir kanal 12 dilimden oluşmaktadır ve bu sayede pompaların ve valflerin çalışma süreleri ayarlanmaktadır. Pik şekillerinin düzgün olması, tam okuma yapılabilmesi, örnek akış hızına ve süresine, elüent akış hızına ve süresine, tamponlama süresine, katı fazın yıkanmasına bağlıdır. Bu değerler zamanlayıcının kanalları ile ayarlanmaktadır. Zamanlayıcının çalışma parametreleri:

Örnek: 1., Yıkama: 5., Elüent: 2., Yıkama: 8., Tampon: 12. dilimde bulunmaktadır [145, 146].



Şekil 3.3. Akış enjeksiyon sisteminin şematik diyagramı. T: Zamanlayıcı, PP1 ve PP2: Peristaltik pompa, MC: Minikolon, E: Elüent, V1 ve V2: Valfler, S: Örnek, B: Tampon, DW: Deiyonize su



Peristaltik pompalar zamanlayıcı aracılığıyla çalışmaktadır. Peristaltik pompaların çalışma sürelerini ayarlamak mümkündür. Peristaltik pompa 1 ile örnek, tampon ve saf suyun akış hızı ayarlanabilmektedir. Birim zamanda istenilen hacimde örnek kolondan

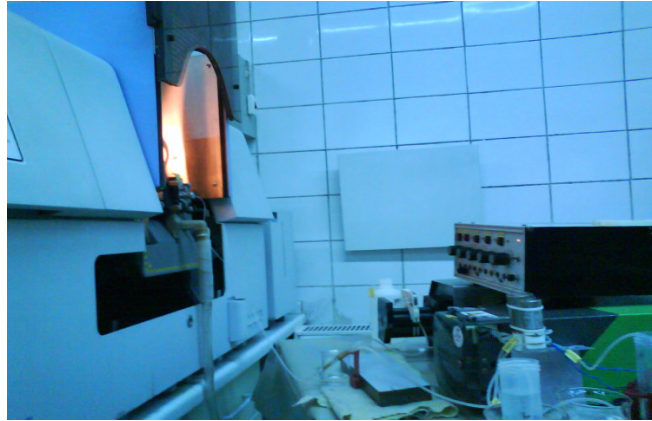
geçirilebilmektedir. Peristaltik pompa 2 ile elüent akış hızı ayarlamaktadır ve aynı şekilde birim zamanda istenilen hacimde elüent kolondan geçirilebilmektedir.

PP1: Ismatec SA, Glatbrugg, Switzerland

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

Valfler; çözelti geçiş sırasını ayarlamaktadır.

Minikolon; katı fazın konulduğu ve alt ucu cam pamuğu ile kapatılmış 3.5 cm uzunluğunda, 3 mm iç çapında cam kolondur.



Şekil 3.4. AE-FAAS sistemi

4.1.3. pH metre

Yapılan çalışmalarda, çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

4.2. Deneylerde Kullanılan Diğer Araç ve Cihazlar

Gümüş analizinde katı faz olarak kullanılan sentezlenen monomerin (2-metil-1-(3-metil-*1H*-indol-1-il)prop-2-en-1-on) ve polimerin (poli[N-(3-metil-*1H*-indol-1-il)]-2-metakrilamid-ko-2-arilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen]), yapısını aydınlatmak için, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan,

NMR spektrumu Bruker DPX Avance II 400 MHz: DMSO (^1H : $\delta = 2.50$ ppm), DMSO (^{13}C : $\delta = 40.6$ ppm).

FT-IR spektrumu Perkin Elmer Spectrum 400 (Microscopy and imaging) cihazlarından yararlanıldı.

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

- UV lambası,
- Rotary Evaporator,
- Isıtıcı magnetik katıştırıcı,
- Isıtıcı tabla
- Su banyosu
- Balon, boğumlu geri soğutucu, damıtma hunisi,
- 30 cm uzunluğunda cam kolon,
- İnce tabaka kromatografi düzeneği,
- Kieselgel 60 F 254 Merck TLC levhaları,
- Fluka silica gel 60 (0.04 - 0.063)

4.3. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve destilasyon sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich ürünleridir.

4.3.1. pH Çözeltileri

pH 1 ve pH 2 tamponları: 1 M KCl / 1 M HCl çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 3 tamponu: 1 M NaCH₃COO / 1 M CH₃COOH çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 4, pH 5 ve pH 6 tamponları: 1 M CH₃COONH₄ / 1 M CH₃COOH çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 7 ve pH 8 tamponları: 1 M NH_4Cl / 1 M NH_3 çözeltilerden uygun miktarlarda karıştırılarak hazırlandı.

pH 1: 0.1 M HNO_3 Çözeltisi: 0.69 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 2: 0.01 M HNO_3 Çözeltisi: 0.069 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 3: 0.001 M HNO_3 Çözeltisi: 0.0069 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 1: 0.1 M HCl Çözeltisi: 0.83 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

pH 2: 0.01 M HCl Çözeltisi: 0.083 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

pH 3: 0.001 M HCl Çözeltisi: 0.0083 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.2. Elüent Çözeltileri

1 M HNO_3 Çözeltisi: 6.9 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HNO_3 Çözeltisi: 13.8 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3 M HNO_3 Çözeltisi: 20.7 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4 M HNO_3 Çözeltisi: 27.6 mL derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl : 8.3 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HCl : 16.6 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

3 M HCl: 24.9 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

4 M HCl: 33.2 mL derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

1 M H₂SO₄: 5.5 mL derişik H₂SO₄ (d: 1.84 g/ml, %96'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

2 M H₂SO₄: 11.1 mL derişik H₂SO₄ (d: 1.84 g/ml, %96'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

3 M H₂SO₄: 16.6 mL derişik H₂SO₄ (d: 1.84 g/ml, %96'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

4 M H₂SO₄: 22.16 mL derişik H₂SO₄ (d: 1.84 g/ml, %96'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

5 M H₂SO₄: 27.7 mL derişik H₂SO₄ (d: 1.84 g/ml, %96'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3. Ara Stok Çözeltileri

Stok çözelti olarak 1000 mg L⁻¹ Pb derişimli %2 lik HNO₃ ortamında olan çözeltiler kullanıldı. Günlük kullanılmak üzere, örneklerin ve standartların hazırlanması için, stok çözeltiden 500 µL alınarak 25 mL'ye tamamlandı.

Günlük kullanım amacıyla 25 mg L⁻¹ Ag⁺ çözeltisi için, Ag(NO₃) kristallerinden 3.937 mg tartılıp %2 lik HNO₃ ile 100 mL'ye tamamlandı.

Stok çözelti olarak Sigma'dan alınan 1010 mg Au L⁻¹ derişimli % 5' lik HCl ortamında olan çözeltiler kullanıldı. Günlük olarak kullanılan ara stok çözeltisi için; 1010 mg L⁻¹ Au stok çözeltisinden, 495 µL alınarak 25 mL hacme tamamlanarak hazırlandı.

3.4. Eser Düzeydeki Pb(II) İyonlarının Tayini için Geliştirilen Yöntem

Çeşitli su örneklerin ve bazı bitki örneklerinde eser düzeydeki kurşun tayini için yeni bir metot geliştirildi. Pb(II) iyonlarının analizi için sülfonil grupları içeren Dowex Maraton C reçinesi mini kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Yöntemin çalışma pH'sı, elüent türü ve derişimi, reçine miktarı, örnek ve elüent akış hızları, girişim yapan maddelerin

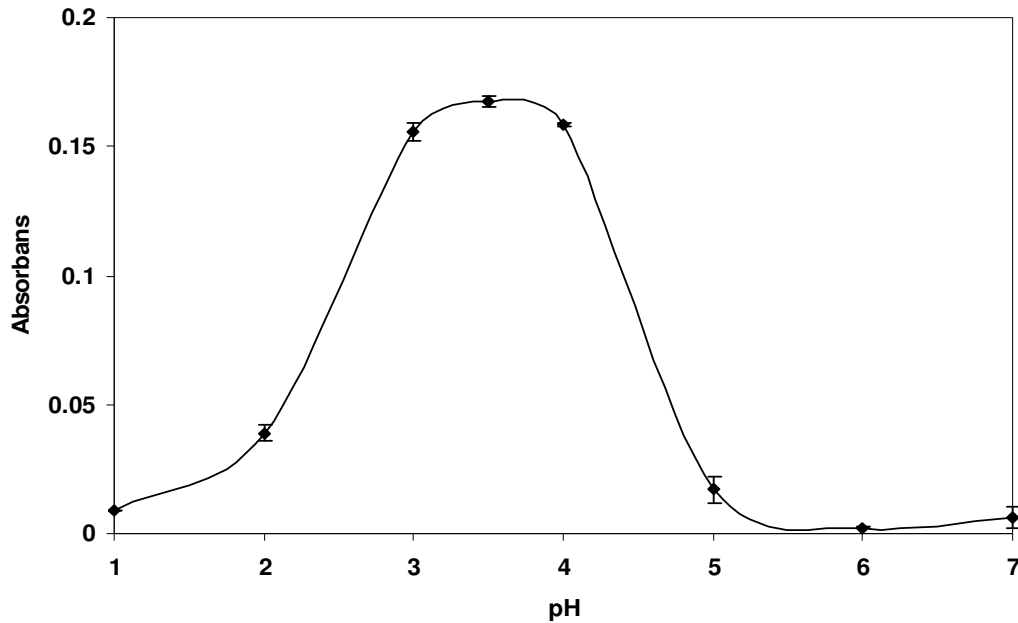
etkisi v.b. parametreler optimizde edildi. Yöntemin analitik parametreleri belirlendi. Yöntemin doğruluğu belirlemek amacıyla sertifikalı standart referans madde çalışması yapıldı. FAAS’de elde edilen sinyaller pik alanı olarak kaydedildi.

3.4.1. Reçinenin Hazırlanması

Mini kolon dolgu maddesi olarak Dowex Marathon C reçinesi kullanılmıştır. Dowex Marathon C reçinesi etüvde kurutulduktan sonra aseton ve 1 M HNO₃ ile yıkanıp, tekrar kurutulduktan sonra 90 mg reçine tartılıp mini kolona alındı ve mini kolondan bol miktarda saf su geçirildi. Mini kolonun alt kısmı cam pamuğu ile kapatıldı.

3.4.2. pH Etkisi

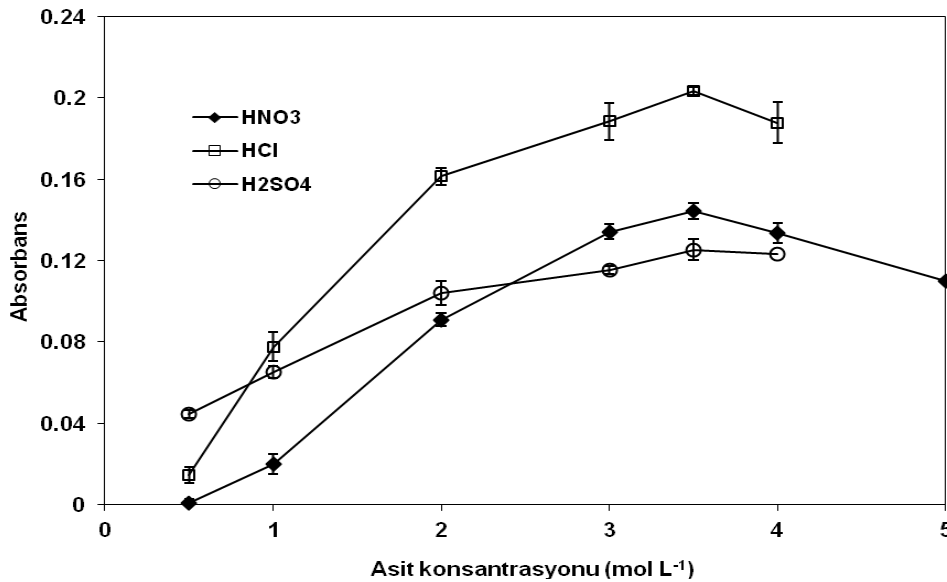
Kurşun iyonlarının DMC dolgulu mini kolon ile zenginleştirilmesinde ortam pH’sının etkisi 1–7 aralığında incelendi. Bu amaçla 0.5 mg L⁻¹ Pb(II) iyonları içerecek şekilde değişik pH’larda 50 mL’lik model çözeltiler hazırlanıp sırayla mini kolondan geçirildi. Örnek geçişinden önce reçineyi şartlandırmak için her örneğin kendi tampon çözeltisi kullanıldı. Elüsyon öncesinde ve sonrasında reçineyi yıkamak amacıyla mini kolondan deiyonize su geçirildi. 3 M HCl ile elüe edilen analit FAAS’de pik alanı olarak kaydedildi. Geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 3.1’de gösterilmiştir ($n = 3$).



Şekil 3.5. Pb(II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi.

3.4.3. Kurşunun Geri Kazanılmasında Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Örnek geçişinden sonra DMC dolgulı mini kolonda alıkonulan analit iyonlarının geri alınmasında değişik derişimlerde, farklı çözeltiler kullanıldı. Çeşitli elüentlerin farklı derişimdeki çözeltilerinin, kurşun sinyallerine olan etkisi incelendi. Bu amaçla pH'sı 3.5 olan 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler mini kolondan 5 mL dk^{-1} hızla geçirildi. Reçine üzerinde tutunan kurşun iyonları 1 M, 2 M, 3 M, 4 M HNO_3 ve 1 M, 2 M, 3 ve 4 M HCl ve 1 M, 2 M, 3 M, 4 M ve 5.0 M H_2SO_4 çözeltileri ile ayrı ayrı elüe edildi. Sonuçlar Şekil 3.6'de gösterilmiştir ($n = 3$).

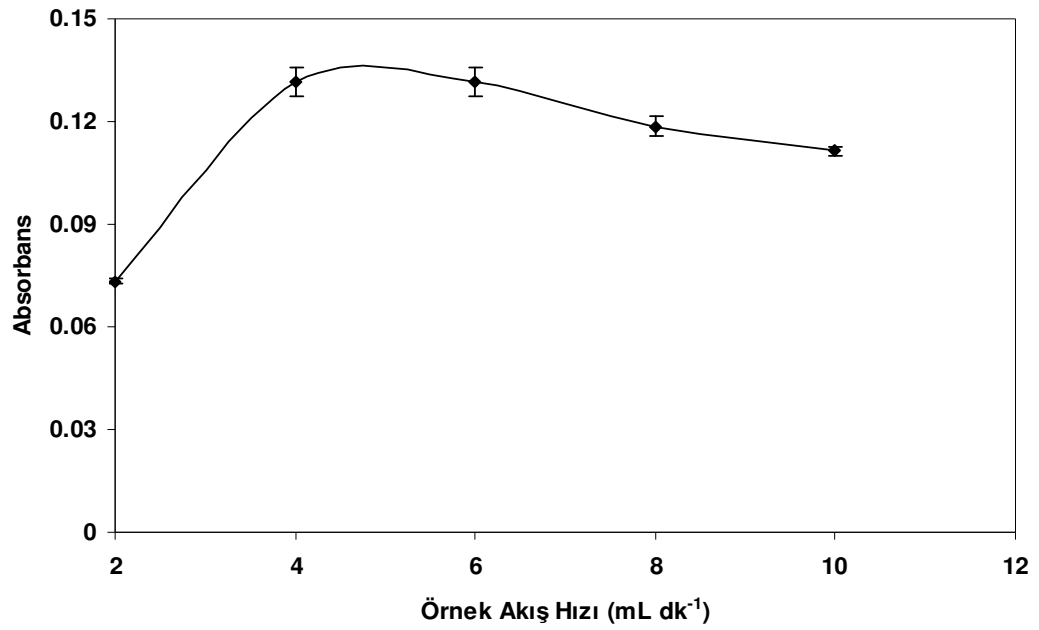


Şekil 3.6. Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü ve derişiminin etkisi

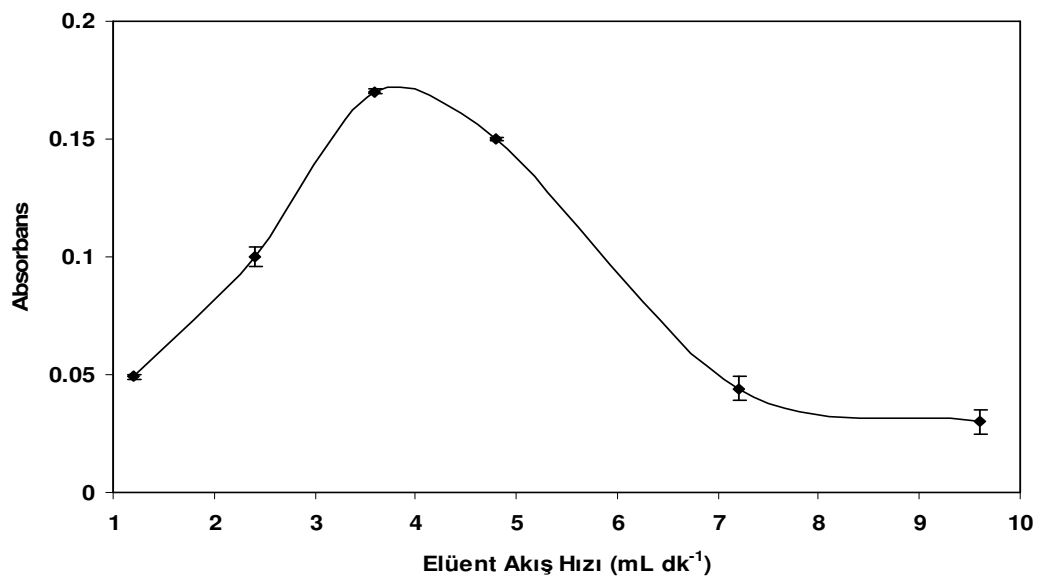
3.4.4. Örnek Akış Hızı ve Elüent Akış Hızı

Örnek ve elüent akış hızları peristaltik pompa ile sağlandı. PP1 pompası ile örnek akış hızı, PP2 pompası ile elüent akış hızı ayarlandı. Pompaların devir sayıları ile kolondan geçen örnek veya elüent hacmi değişmektedir. 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH'sı 3.5'e ayarlandı. Hazırlanan model çözeltiler 2, 4, 6, 8, 10 mL dk^{-1} larda mini kolondan geçirildi, elüent içeriği FAAS'de okundu. 3 M HCl ile elüe edildi ve sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu. Değişen örnek akış hızının Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasına olan etkisi Şekil 3.7'de görölmektedir.

Örnek geçirilerek reçine üzerinde tutunan Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında elüent akış hızını incelemek için, elüent 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 7.2 ve 9.6 mL dk⁻¹ larda mini kolona verildi. Sinyaller pik alanı olarak FAAS’de ölçüldü. Şekil 3.8’de elüent akış hızının Pb(II) sinyallerine olan etkisi görülmektedir ($n = 3$).



Şekil 3.7. Örnek akış hızının Pb(II) sinyallerine olan etkisi



Şekil 3.8. Elüent akış hızının Pb(II) sinyallerine olan etkisi

3.4.5. Yabancı İyon Etkisi

Doğal numunelerde bulunan, girişim yaptığı düşünülen türlerden, 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltilere eklendi ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Mini kolondan geçirilen örnekler FAAS'ne gönderilerek sinyaller pik alanı olarak kaydedildi. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir ($\text{pH} = 3.5$, $n = 3$).

Tablo 3.2. $0.5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyon etkisi.

İyon	Eklenen Tür	Konsantrasyon (mg L^{-1})	(% Geri Kazanma)	Konsantrasyon (mg L^{-1})	(% Geri Kazanma)
Na^+	NaNO_3	750	97 ± 1^a	1000	77 ± 2^a
K^+	KNO_3	500	100 ± 1	1000	50 ± 3
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	96 ± 1	200	71 ± 1
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	98 ± 1	200	64 ± 1
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	98 ± 1	20	73 ± 2
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	10	98 ± 1	-	-
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	100 ± 1	-	-
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	10	95 ± 1	-	-
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	95 ± 1	-	-
Cl^-	NaCl	1000	99 ± 1	-	-
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	98 ± 1	-	-
H_2PO_4^-	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	100 ± 2	-	-

^aOrtalama $\pm$ Standart Sapma

3.4.6. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Optimum şartlar belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak (pH , elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı) DMC dolgulu mini kolondan geçirilerek Pb(II) sinyal tipi pik alanı olarak okundu. Çalışmanın analitik olarak değerlendirilebilmesi için, sonuçların tekrarlanabilirliği, standart sapma, kalibrasyon grafiği, zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı gibi parametreler belirlendi.

Zenginleştirme faktörünün hesaplanması için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğrularına gereksinim vardır. Zenginleştirme basamakları uygulanmadan çizilen kalibrasyon grafiği için 1-10 mg L⁻¹ aralığında Pb(II) iyonları içeren, pH 3.5 olan 50 mL'lik model çözeltiler hazırlandı. DMC dolgulu mini kolona verildi ve FAAS'de sinyaller pik alanı olarak kaydedildi. Zenginleştirme basamakları uygulanarak çizilecek kalibrasyon grafiği için 0.01–1 mg L⁻¹ aralığında Pb(II) iyonları içeren model çözeltiler hazırlandı, aynı şekilde zenginleştirme basamakları uygulandı ve ölçüm alındı. Elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 3.9'da ve Şekil 3.10'da görülmektedir. Kalibrasyon doğrularının denklemleri sırasıyla;

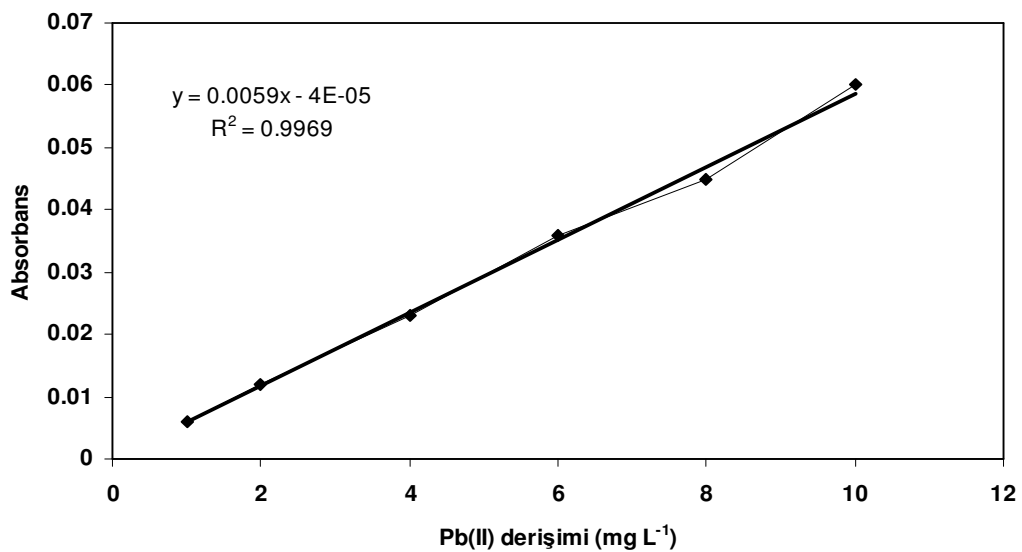
Doğrudan ölçüm;

$$A = 0.0059 C_{Pb} + 0.0005 \quad (R^2 = 0.9969), \quad (A = \text{Absorbans}, C_{Pb} = \text{Derişim, mg L}^{-1}).$$

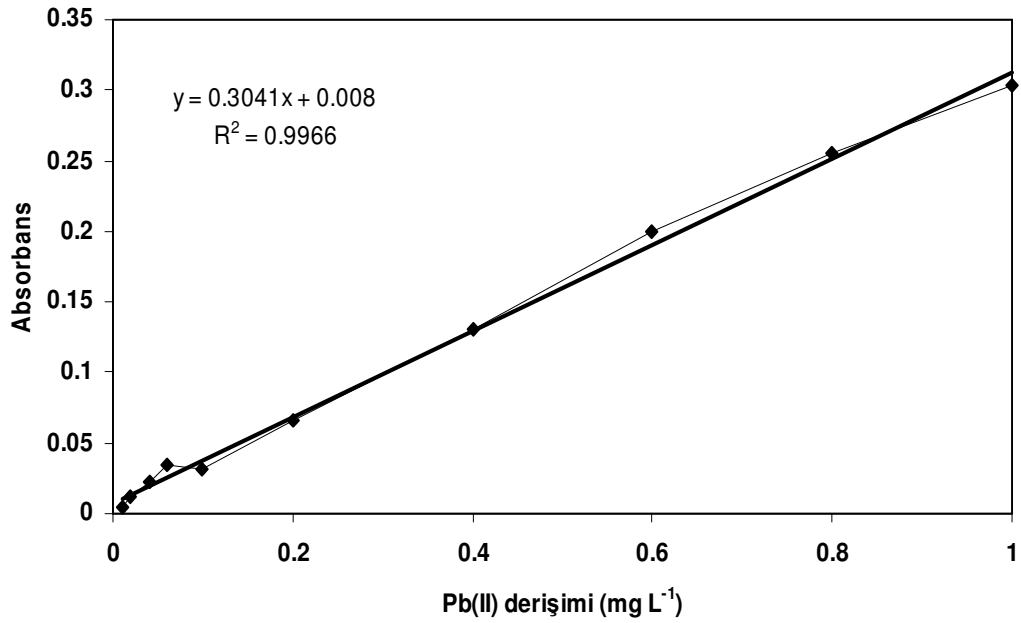
Zenginleştirme basamakları uygulandıktan sonra;

$$A = 0.3041 C_{Pb} + 0.008 \quad (R^2 = 0.9966) \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Zenginleştirme faktörü doğruların eğimlerinin oranlanmasıyla bulunmaktadır. ZF = 0.3041 / 0.0059 = 51 olarak bulundu. 0.01–1 mg L⁻¹ çalışma aralığında doğru elde edildi.

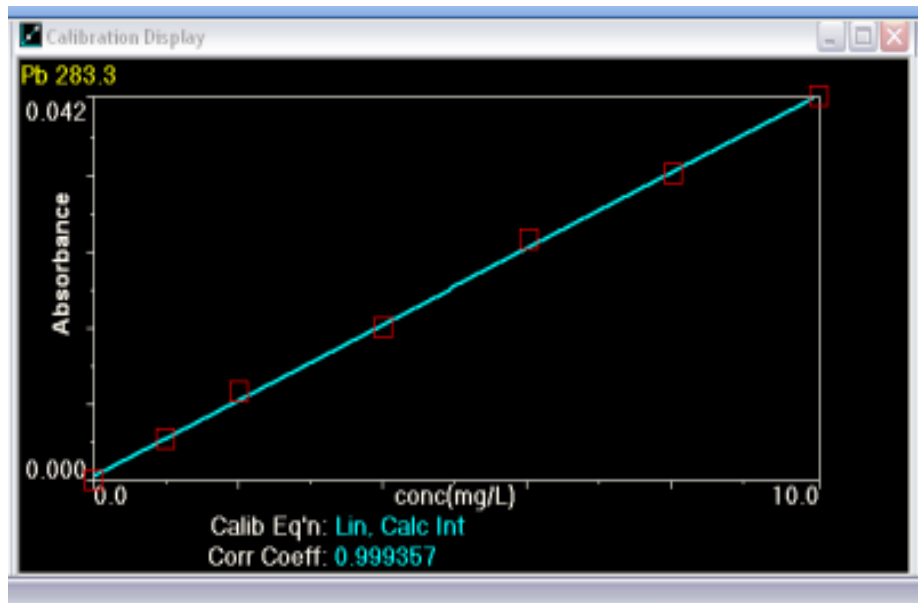


Şekil 3.9. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiği (hesaplanan)

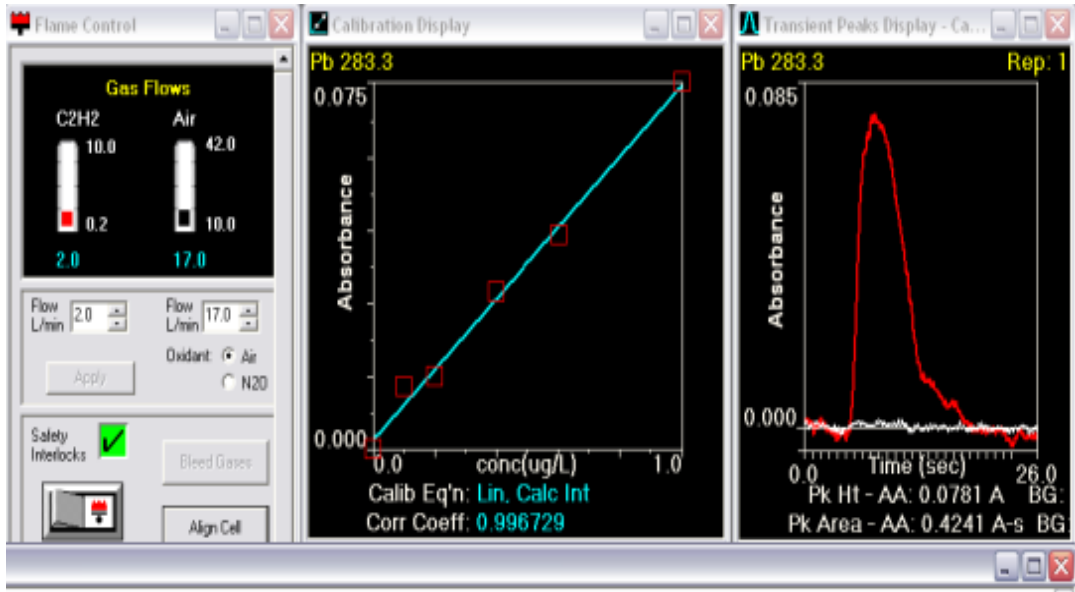


Şekil 3.10. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiğı (hesaplanan)

Farklı zamanlarda çalışılan FAAS'den elde edilen zenginleştirme basamakları uygulamadan elde edilen kalibrasyon grafiğı Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Zenginleştirme basamakları uygulanarak elde edilen kalibrasyon grafiğı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiğı



Şekil 3.12. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiği

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmasının hesaplanmasında 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonlarını içeren ($n = 15$) model örnekler kullanıldı. Gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler hazırlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Her iki çalışmada da sinyaller absorbans olarak okundu. Kör ölçümlerin sonunda gözlenebilme sınırı $X_k + 3S_k = A = mC_k + b$ formülünden yararlanarak $C_k = 1.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı ($n = 15$).

3.4.7. Standart Referans Madde Uygulaması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla standart referans maddelerle çalışıldı. SPS-WW2 Batch 108 atık suyundan 10 mL alındı, pH 3.5 olacak şekilde hacmi 50 mL'ye ayarlandı ve mini kolona verildi. Akış enjeksiyon sistemine kombine edilmiş FAAS'de sinyaller direkt pik alanı olarak okundu. Aynı işlemler TMDA-64 göl suyu referans maddesine uygulandı. SRM 1547 şeftali yaprağından yaklaşık 1 gram tartıldı, 10 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek çözündü ve ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan az miktardaki çözelti 0.1 M HNO₃ ile alınarak mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. pH 3.5'e ayarlandıktan sonra örnek 50 mL'ye tamamlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.3'de görülmektedir ($n = 3$).

Tablo 3.3. Standart referans maddelerde Pb(II) iyonlarının analiz sonuçları

Örnek	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Geri Kazanma(%)
SPS-WW2 Batch 108 (atık suyu, mg L ⁻¹)	0.500 ± 0.003	0.502 ± 0.005 ^a	100 ± 1
TMDA-64 (göl suyu, mg L ⁻¹)	0.297 ± 0.028	0.294 ± 0.006	98 ± 1
SRM 1547 (şeftali yaprağı, µg g ⁻¹)	0.87 ± 0.03	0.864 ± 0.010	99 ± 4

^a Ortalama ± standart sapma.

3.4.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem Kayseri’de bulunan çeşitli kuyu sularına ve doğal kaynak sularına, Yozgat’tan getirilen baraj suyuna, Eti Maden İşletmeleri’nden elde edilen, Bandırma ilçesinde üretilen borik asit ve sülfirik asit fabrika atık suyuna uygulandı.

Ayrıca geliştirilen yöntem trafiğin yoğun olduğu Kayseri Düvenönü kavşağından toplanan bitki örneklerine uygulandı.

Su örneklerinden 100 mL alındı, üzerine 1 mL derişik HNO₃ ilave edildi ve ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan örnek 0.1 M HNO₃ ile alınarak mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü, daha sonra pH 3.5’e ayarlanarak hacmi 50 mL’ye tamamlandı. Zenginleştirme basamakları uygulanarak, sinyaller FAAS’de okundu. Sonuçlar Tablo 3.4’de görülmektedir.

Düvenönü kavşağından toplanan çiçek yaprağı ve dalı, ağaç yaprağı ve dalı, çimen örnekleri yıkanıp, kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g tartıldı, 10 mL derişik HNO₃ 2 mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıldı ve örneğin çözünmesi sağlandı, daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan örnek 0.1 M HNO₃ ile alınarak mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. Daha sonra pH 3.5’e ayarlanarak hacmi 50 mL’ye tamamlandı. DMC dolgulu mini kolona verildi, elüent içeri FAAS’de pik alanı olarak okundu. Sonuçlar Tablo 3.5’de görülmektedir.

Yöntemimizin doğruluğu için sıvı örneklerle 0.5 mg L⁻¹ Pb(II) eklenerek, zenginleştirme basamakları uygulandı ve geri kazanma çalışmaları yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.4’de gösterilmiştir. Aynı amaçla katı örneklerle eklemeyen bulunan analit miktarına yakın

değerlerde Pb(II) iyonu eklenerek geri kazanma çalışmaları yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.5’de görülmektedir.

Tablo 3.4. Çeşitli sıvı örneklerde eklemeli ve eklemesiz olarak çalışılan Pb(II) iyonları analiz sonuçları ($n = 3$).

Su Örnekleri	Eklenen miktar (mg L ⁻¹)	Bulunan miktar (mg L ⁻¹)	(% Geri Kazanma)
Kuyu Suyu 1	-	0.54 ± 0.04 ^a	-
	0.5	1.02 ± 0.07	98 ± 2
Kuyu Suyu 2	-	- ^b	-
	0.5	0.51 ± 0.02	102 ± 1
Dereköy Ayraklı Mevki 1	-	0.40 ± 0.01	-
	0.5	0.88 ± 0.04	98 ± 2
Dereköy 1682	-	0.11 ± 0.01	-
	0.1	0.20 ± 0.02	95 ± 2
Dereköy 1679	-	-	-
	0.5	0.49 ± 0.07	98 ± 1
H ₂ SO ₄ Atık Suyu	-	2.00 ± 0.03	-
	2	3.96 ± 0.04	99 ± 1
Borik Asit Atık Suyu	-	-	-
	0.5	0.48 ± 0.06	96 ± 2
Gelingüllü Barajı	-	-	-
	0.5	0.49 ± 0.03	98 ± 2

^a Ortalama ± standart sapma

^b Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 3.5. Çeşitli katı örneklerde eklemeli ve eklemesiz olarak çalışılan Pb(II) iyonları analiz sonuçları ($n = 3$).

Örnekler	Eklenen miktar ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan miktar ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(% Geri Kazanma)
Çiçek Yaprağı	-	16.5 ± 0.10	-
	15	30.1 ± 0.08	96 ± 3
Çiçek Dalı	-	-	-
	5	4.9 ± 0.07	98 ± 2
Ağaç Yaprağı	-	10.1 ± 0.10	-
	10	19.8 ± 0.04	99 ± 2
Ağaç Dalı	-	-	-
	5	5.0 ± 0.003	100 ± 1
Çimen	-	8.0 ± 0.10	-
	10	17.4 ± 0.04	97 ± 1

^a Ortalama $\pm$ standart sapma

^b Gözlenebilme sınırının altında

3.5. Eser Düzeydeki Ag(I) İyonlarının Tayini için Geliştirilen Yöntem

Eser düzeydeki gümüş iyonlarının analizi için, önce yeni bir reçine sentezlendi. Bu amaç doğrultusunda monomer sentezi için, -N-H grubu ihtiva eden, 3-metilindol'ün aktif fonksiyonel grup içeren metakriloilklorür ile reaksiyonu gerçekleştirildi. Daha sonra monomer, ticari olarak satılan 2-akrilamido-2-metil-1-propanosülfonik asit ve divinil benzen kullanılarak yeni bir polimer sentezlendi. Monomerin ve polimerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik metotları ile aydınlatıldı.

Sentezlenen reçine mini kolona doldurularak, gümüşün ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntemin geliştirilmesi amacıyla saf su, tampon ve çalışılan gümüş iyonlarından oluşan model çözeltiler kullanıldı. Günlük kullanım amacıyla hazırlanan 25 mg L^{-1} 'lik gümüş ara stok çözeltisinden alınarak 0.01 mg L^{-1} Ag(I) içeren 50 mL örnek çözeltiler hazırlandı. Değişik pH değerlerindeki model çözeltiler 4 mL dk^{-1} örnek pompa hızında

sentez maddesi ile dolgulu mini kolondan geçirildi. Ayırma işlemi sonrası reçine üzerinde tutunan analit iyonları, 3.6 mL dk⁻¹ elüent akış hızında 3M HCl ile doğrudan akışa enjeksiyon sistemine kombine edilmiş FAAS'ne gönderilerek sinyaller pik alanı olarak kaydedildi.

3.5.1. Şelat Reçinesinin Sentezi ve Karakterizasyonu

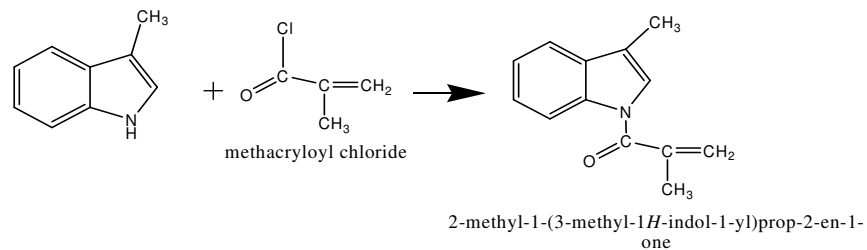
–Monomer Sentezi: 2-metil-1-(3-metil-1*H*-indol-1-il)prop-2-en-1-on

10 mL CH₂Cl₂ içerisinde 0.004 mol 3-metilindol çözüldü, üzerine 0.012 mol trietilamin eklendi, buz banyosuna konulduktan sonra üzerine damlatma hunisi ile 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde 0.005 mol metakriloilklorür 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 1 saat buz banyosunda, 22 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyona son verildi. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Diklorometan evaporatörde uçurulduktan sonra yağimsı madde elde edildi. Flaş silika kullanılarak kolon kromatografisi ile ürün saflaştırıldı. % 85 verimle sentezlenen monomerin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR teknikleri ile aydınlatıldı.

δ_H (400 MHz, CDCl₃): 7.45 (d, 1H, *J* 7.8 Hz, H-7), 7.32 (d, 1H, *J* 12 Hz, H-4), 7.08-7.02 (m, 2H, H-2, H-6), 6.98-6.94 (m, 1H, H-5), 5.94 (d, 1H_a, *J* 1.2, =CH), 5.94-5.93 (t, H_b, *J* 1.8, =CH), 2.87 (s, 3H, CH₃), 1.83 (s, 3H, CH₃).

δ_C (400 MHz, CDCl₃): 162.7 (1C, CO), 138.0 (1C, CH₂), 136.7 (1C, CH₂), 128.3 (1C, C-8), 124.5 (2C, C-2, C-9), 123.0 (2C, C-5), 121.2 (1C, C-6), 118.6 (2C, C-4, C-7), 111.6 (1C, C-3), 31.1 (1C, CH₃), 18.71 (1C, CH₃).

IR (ATR) (cm⁻¹): 2940, 2920, 2840 (alifatik C–H), 1698 (C=O), 1603 (CH₂=C–), 1448 (aromatik, C=C), 1169 (C–O–C), 826, 794, 707 (aromatik C–H düzlem dışı gerilme).



Şekil 3.13. Monomer (2-metil-1-(3-metil-1*H*-indol-1-il)prop-2-en-1-on).

–Polimer Sentezi:

Poli[N-(3-metil-1H-indol-1-il)]-2-metakrilamid-ko-2-arilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit-ko-divinilbenzen] (MMAD).

Flaş silika kullanılarak saflaştırılan ve yapısı aydınlatılan monomerden 0.003 mol alınarak polimerizasyon tüpüne konuldu 1.5 mL DMF’de (dimetilformamit) çözüldü, 0.001 mol AMPS (2-akrilamido-2-metil-1-propanosülfonik) ve polimerizasyon başlatıcı olarak %1’lik AIBN (azobisbütironitril) ve çapraz bağlayıcı olarak DVB (divinilbenzen) ayrı ayrı DMF’de çözüldükten sonra inert ortamda polimerizasyon tüpüne alındı ve 70 °C’de polimerleştirildi.

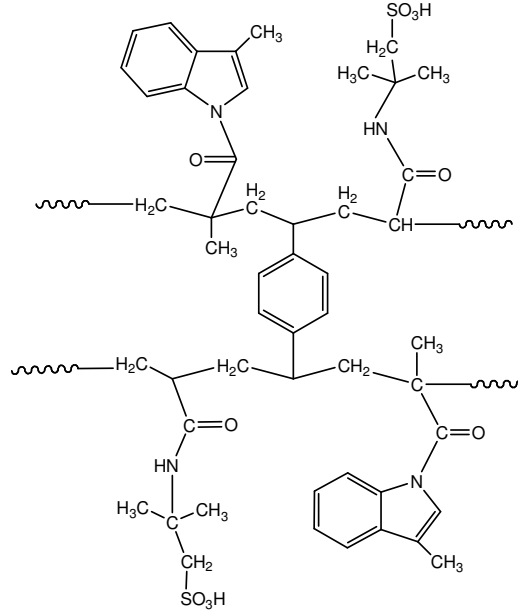
Elde edilen polimer metil alkol ile yıkandıktan sonra önce açık havada daha sonra da etüvde 30 °C kurutuldu. Sentezlenen reçinenin (Poli[N-(3-metil-1H-indol-1-il)]-2-metakrilamid-ko-2-arilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen]) yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR teknikleri ile aydınlatıldı.

δ_H (400 MHz, CDCl₃): 8.45 (s, 2H, NH), 7.94 (s, 4H, CH), 7.44 (d, 2H, *J* 7.7 Hz, H-7), 7.32 (d, 2H, *J* 8 Hz, H-4), 7.08 (s, 2H, H-2), 7.06-7.01 (m, 2H, H-6), 6.95-6.93 (m, 2H, H-5), 3.35 (s, 4H, CH₂), 3.11-3.05 (m, 2H, CH), 2.88 (s, 6H, CH₃), 2.50-2.48 (m, 2H, CH), 2.23 (d, *J* 1, 2H, OH), 1.42 (s, 18H, CH₃), 1.23-1.15 (m, 12H, CH₂), 1.0-0.98 (m, 8H, CH₂).

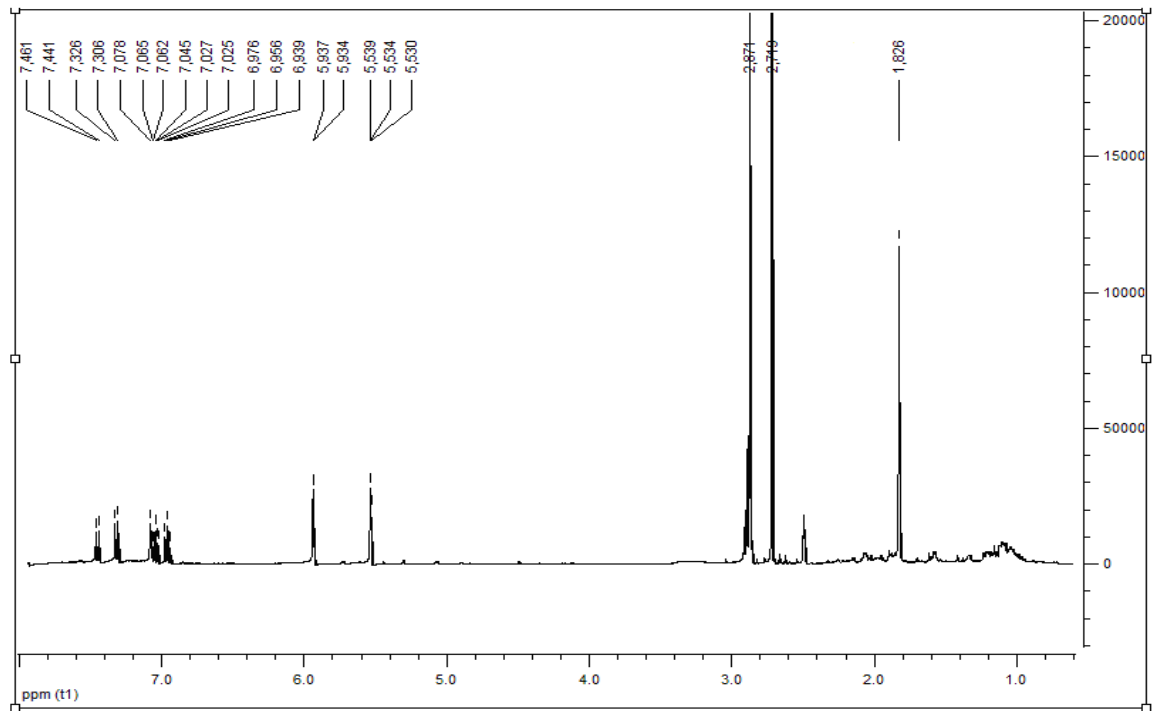
δ_C (400 MHz, CDCl₃): 172 (1C, CO), 164 (1C, CO), 136.6-109.6 (aromatik C pikleri), 60.6 (2C, CH₂SO₃H), 36.2 (6C, CH₃), 52.0-9.05 (alifatik C pikleri).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3318 indol halkasından kaynaklanan aromatik C-H gerilmesi, 2918 simetrik ve asimetrik alifatik methyl and methylene gruplarından kaynaklanan gerilmeler, 1660 C=O (1. amit bandı), 1640 N-C=O gerilmesi (2. amit bandı), 1441 gerilmesi C-N (3. amit bandı), 1546, 1510, 1409 aromatik C=C gerilmesi, 1386 alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 789 aromatik C-H düzlem dışı gerilmesi, 1036’daki kuvvetli band sülfonik asit gruplarını göstermektedir.

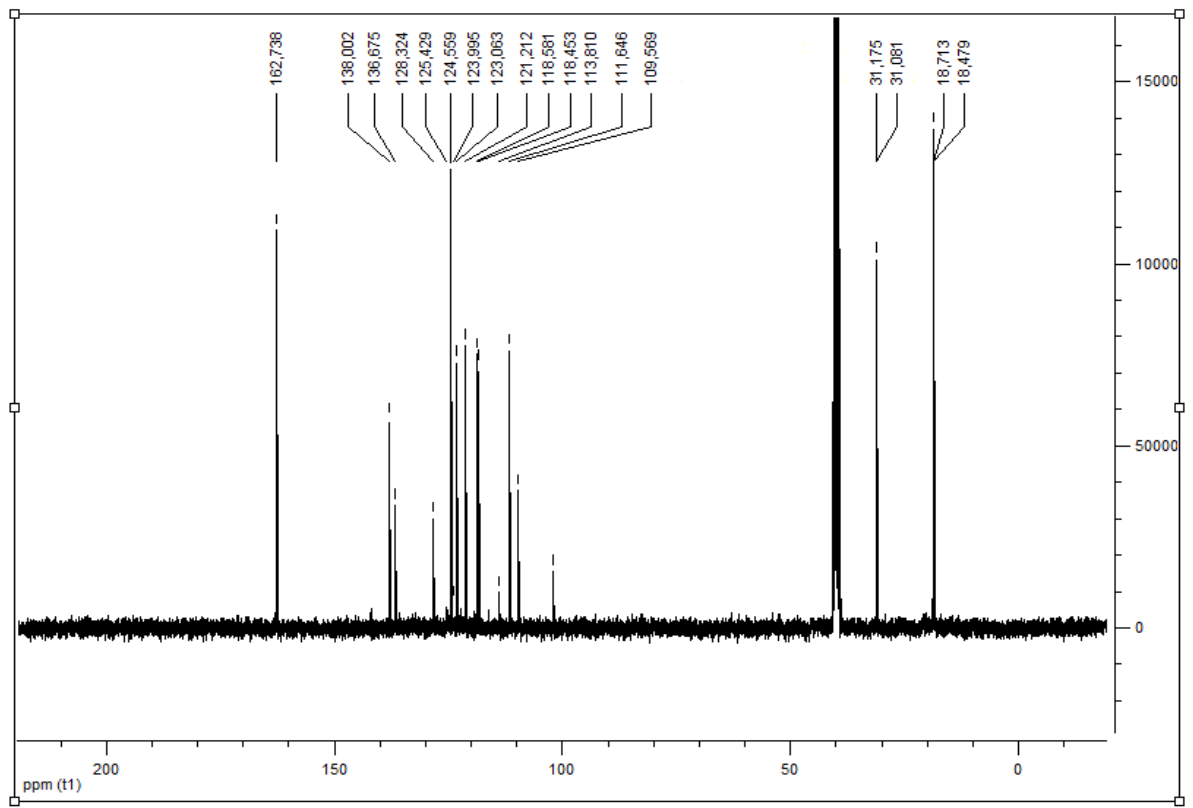
Şekil 3.14’de sentezlenen polimerin açık yapısı görülmektedir. Monomerin, polimerin ve Ag(I) iyonu ile doyurulmuş polimerin IR spektrumları Şekil 3.19.’da görülmektedir.



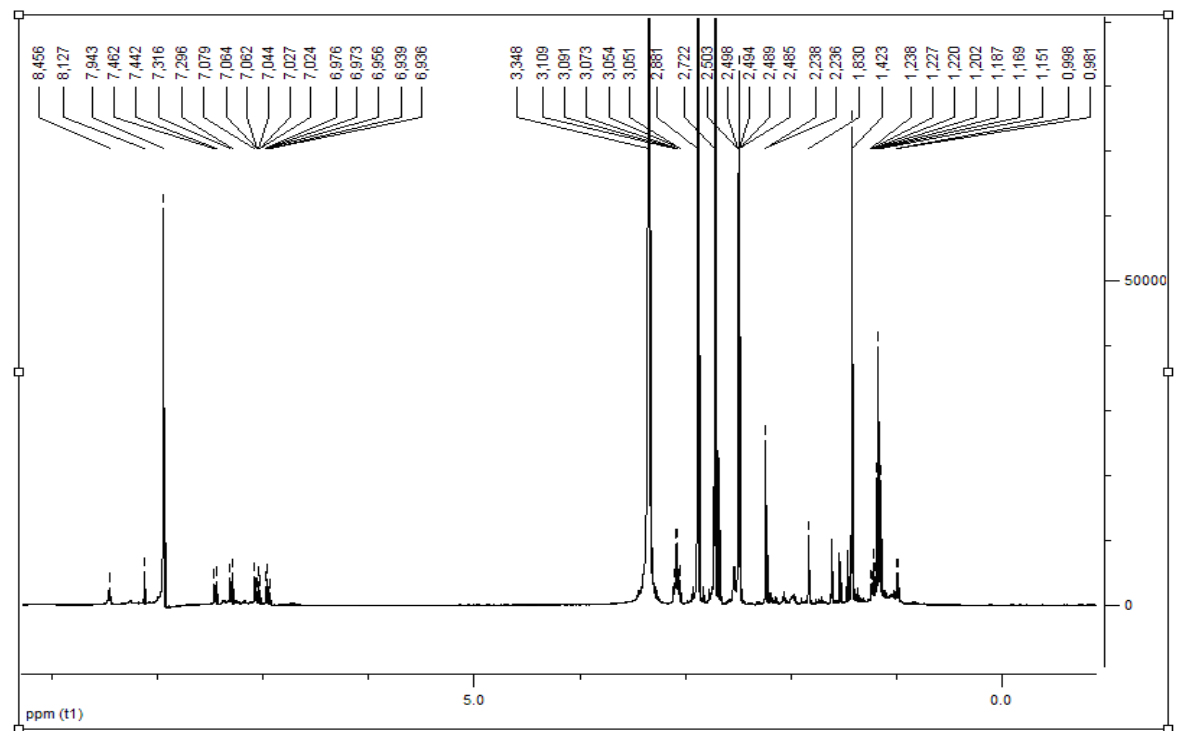
Şekil 3.14. Polimer'in (Poli[N-(3-metil-1*H*-indol-1-il)]-2-metakrilamid-ko-2-arilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen]) yapısı.



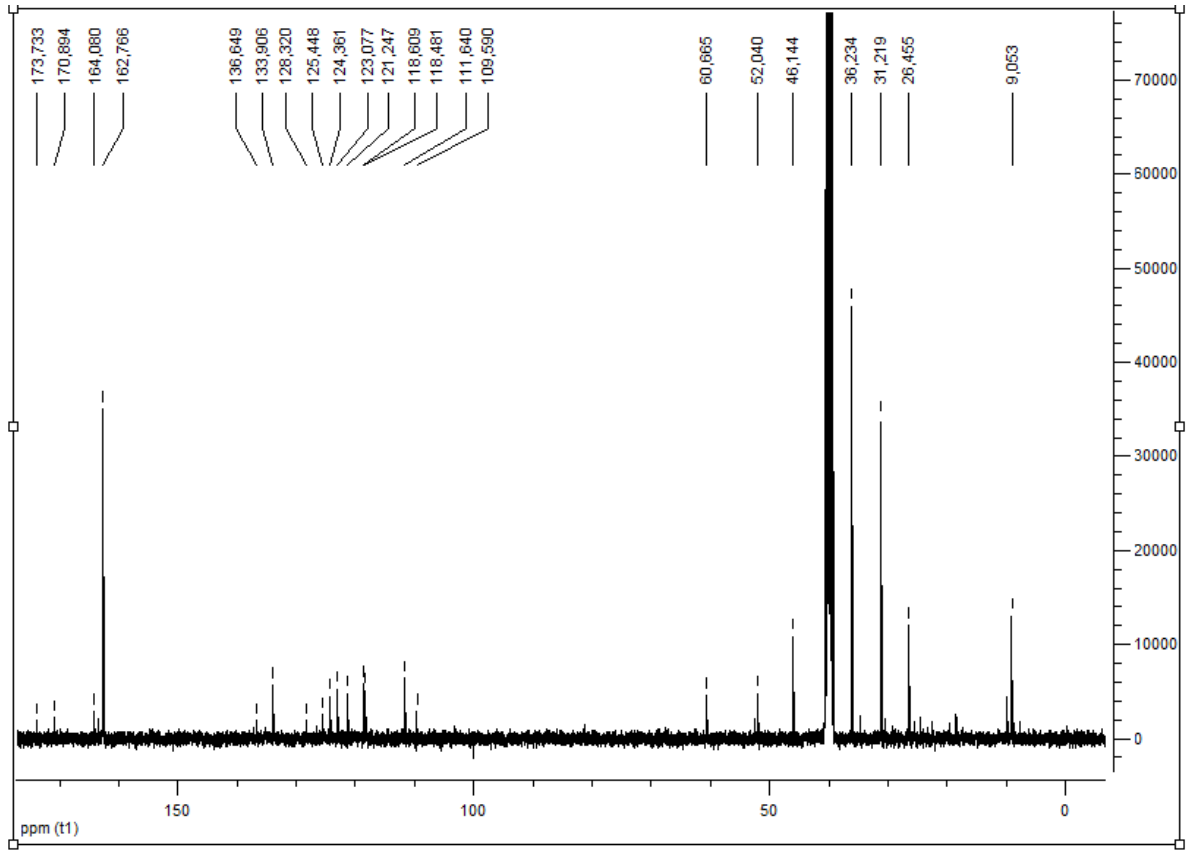
Şekil 3.15. Monomer'in ^1H -NMR spektrumu.



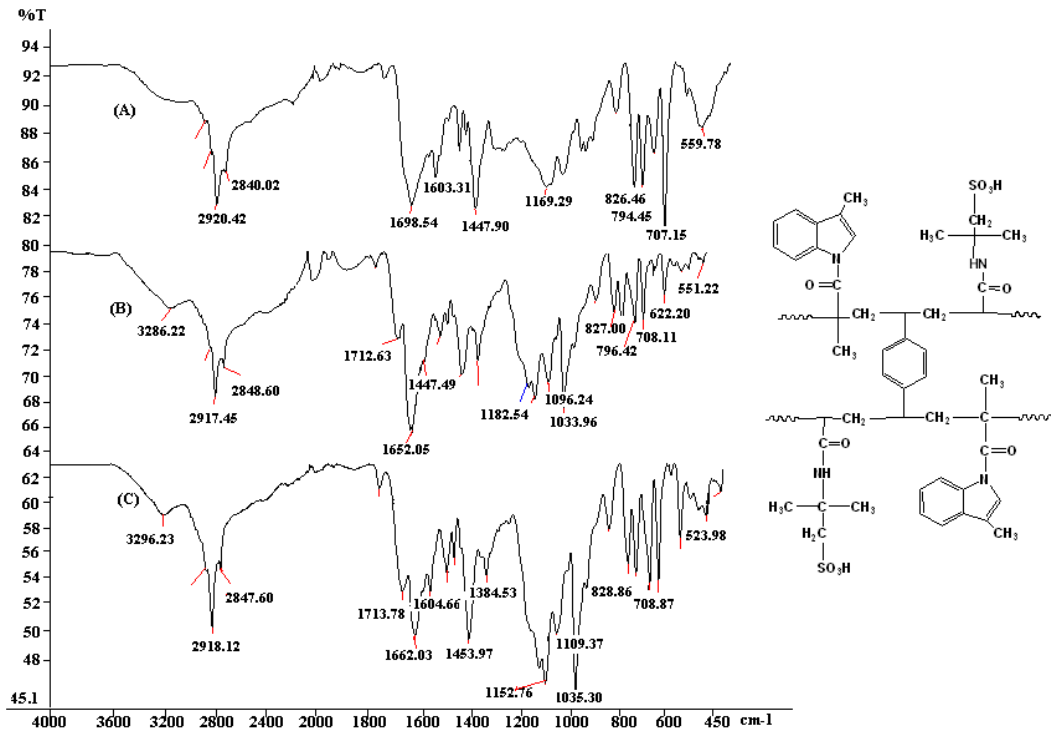
Şekil 3.16. Monomer'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 3.17. Sentez reçine'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.18. Sentez reçinesi'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 3.19. A monomer, B polimer, C gümüş ile doyurulmuş polimerin IR spektrumu

3.5.2. YÖNTEM

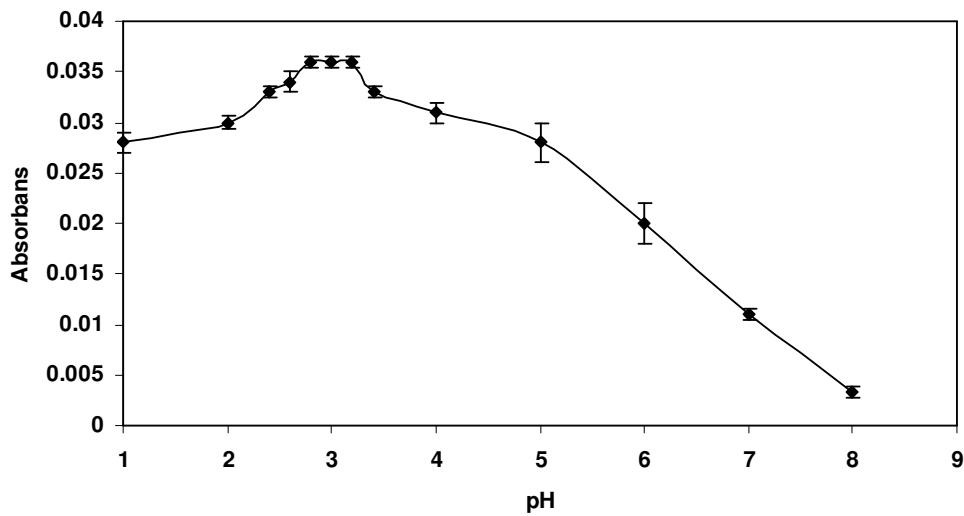
Çalışmamızın bu bölümünde çeşitli su örneklerinde ve fındık, fıstık, cevizde bulunan eser düzeydeki gümüşün akışa enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyonu sonrası FAAS ile tayini gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda optimum pH, elüent türü ve derişim, örnek ve elüent akış hızları, matriks etkisi gibi analitik parametreler belirlendi ve yöntemin doğruluğu için sertifikalı standart referans madde çalışmaları yapıldı.

3.5.3. Reçinenin Hazırlanması

Mini kolon dolgu maddesi olarak sentezlenen polimer (MMAD) kullanıldı. Polimer etüvde kurutulduktan sonra az miktarda aseton ve 1 M HNO₃ ile yıkanıp, tekrar kurutulduktan sonra 50 mg tartılıp mini kolona alındı ve mini kolondan bol miktarda saf su geçirildi. Mini kolonun alt kısmı cam pamuğu ile kapatıldı.

3.5.4. pH Etkisi

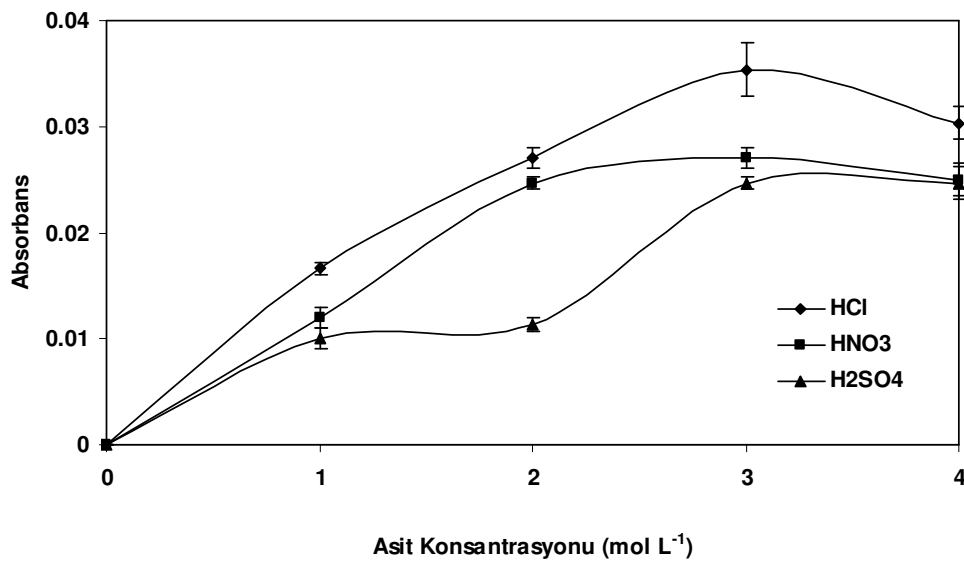
Örnek çözeltileri 0.01 mg L⁻¹ Ag(I) içerecek şekilde 1’den 8’e kadar değişen pH’ larda hazırlanıp sırayla sisteme verildi. Örnek geçişinden önce mini kolon ortamını şartlandırmak için her örneğin kendi tampon çözeltisi kullanıldı. Elüsyon öncesinde ve sonrasında mini kolonu yıkamak için deiyonize su kullanıldı ($n = 5$). Sonuçlar Şekil 3.20’de görülmektedir.



Şekil 3.20. Ag(I) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi.

3.5.5. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Polimer (MMAD) dolgulu mini kolonda alı konulan analit iyonlarının geri alınmasında farklı çözeltiler kullanıldı. Çeşitli elüentlerin farklı derişimdeki çözeltilerinin, Ag(I) sinyallerine olan etkisi incelendi. Bu amaçla pH'sı 3 olan 0.01 mg L^{-1} Ag(I) içeren 50 mL hacmindeki model çözeltiler mini kolondan geçirildi. Elüe edici olarak 1 M, 2 M, 3 M, 4 M HNO_3 ve 1 M, 2 M, 3 M, 4 M HCl ve 1 M, 2 M, 3 M ve 4 M H_2SO_4 çözeltileri kullanıldı ($n = 5$).

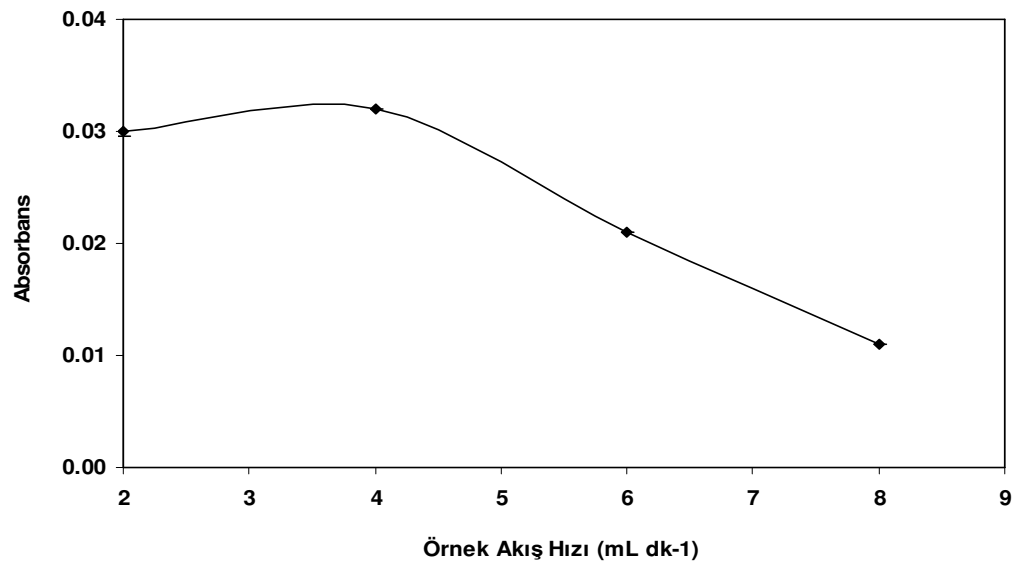


Şekil 3.21. Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişiminin etkisi.

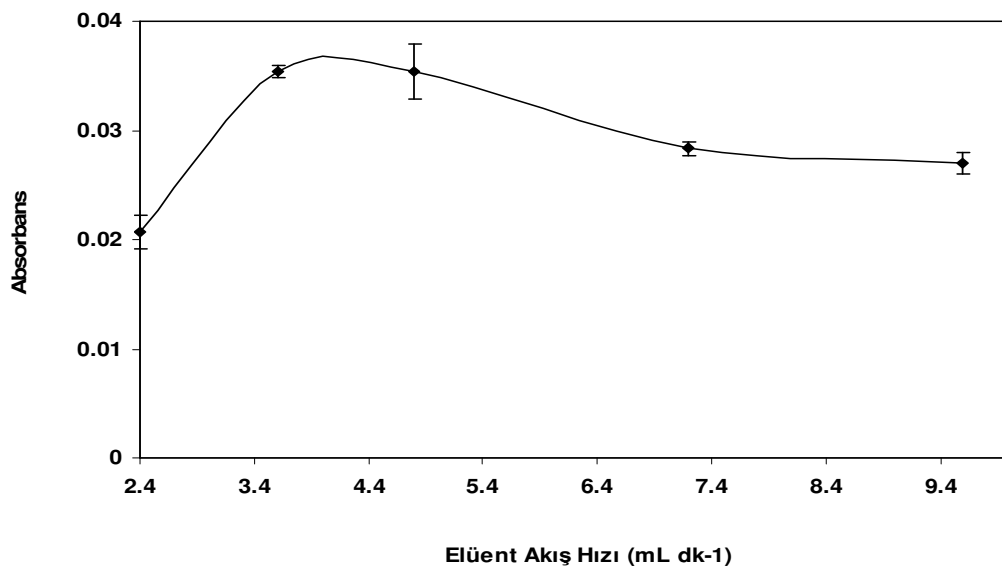
3.5.6. Örnek Akış Hızı ve Elüent Akış Hızı

Bu çalışmada örnek ve elüent akış hızları peristaltik pompa ile sağlandı ve pH'sı 3'e ayarlanmış 0.01 mg L^{-1} Ag(I) içeren 50 mL'lik model çözeltiler kullanıldı. Hazırlanan model çözelti 2, 4, 6, 8, 10 mL dk⁻¹ larda polimer (MMAD) dolgulu mini kolona gönderildi. Polimer üzerinde tutunan Ag(I) iyonları 3 M HCl ile geri alınarak, elüent içeriği FAAS'de pik alanı olarak okundu. Örnek akış hızları peristaltik pompa 1 ile sağlandı. Şekil 3.22'de örnek akış hızlarına göre absorbans değerleri görülmektedir ($n = 5$).

Elüent akış hızını belirlemek amacıyla hazırlanan pH'sı 3'e ayarlanmış 0.01 mg L^{-1} Ag(I) içeren 50 mL'lik model çözeltiler 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 7.2 ve 9.6 mL dk⁻¹ larda PP2 yardımıyla polimer (MMAD) dolgulu mini kolona verildi. 3 M HCl ile elüe edilerek, elüent içeriği FAAS'de okundu. Şekil 3.23'de elüent akış hızlarına göre absorbans değerleri görülmektedir ($n = 5$).



Şekil 3.22. Örnek akış hızının Ag(I) sinyallerine olan etkisi.



Şekil 3.23. Elüent akış hızının Ag(I) sinyallerine olan etkisi.

3.5.7. Yabancı İyon Etkisi

On-line gümüş zenginleştirmesi ve tayini için yapılan bu çalışmada artan derişimlerde, girişim yaptığı düşünölen türlerden 0.01 mg L⁻¹ Ag(I) içeren çözeltilere eklendi ve son hacim 50 mL'ye ayarlandı. Mini kolondan geçirildikten sonra 3 M HCl ile elüe edildi ve Ag(I) iyonları FAAS'de pik alanı olarak okundu ($n = 3$). Sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.

iyon	Eklenen Tür	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	(% Geri Kazanma)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	(% Geri Kazanma)
Na ⁺	NaNO ₃	750	95 ± 2 ^a	1000	75 ± 2 ^a
K ⁺	KNO ₃	500	100 ± 1	1000	64 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	250	96 ± 1	500	47 ± 1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	250	98 ± 2	500	54 ± 1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	10	100 ± 1	20	70 ± 1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	10	98 ± 1	-	-
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	98 ± 2	-	-
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	99 ± 1	-	-
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	10	100 ± 1	-	-
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	10	95 ± 1	-	-
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	95 ± 1	-	-
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	98 ± 1	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1000	100 ± 2	-	-

Tablo 3.6. Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyon etkisi

^aOrtalama ± standart sapma

3.5.8. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Çalışmanın analitik olarak değerlendirilebilmesi için, sonuçların tekrarlanabilirliği, standart sapma, kalibrasyon grafiği, zenginleştirme faktörü, gözlenebilirlik sınırı gibi parametreler belirlendi.

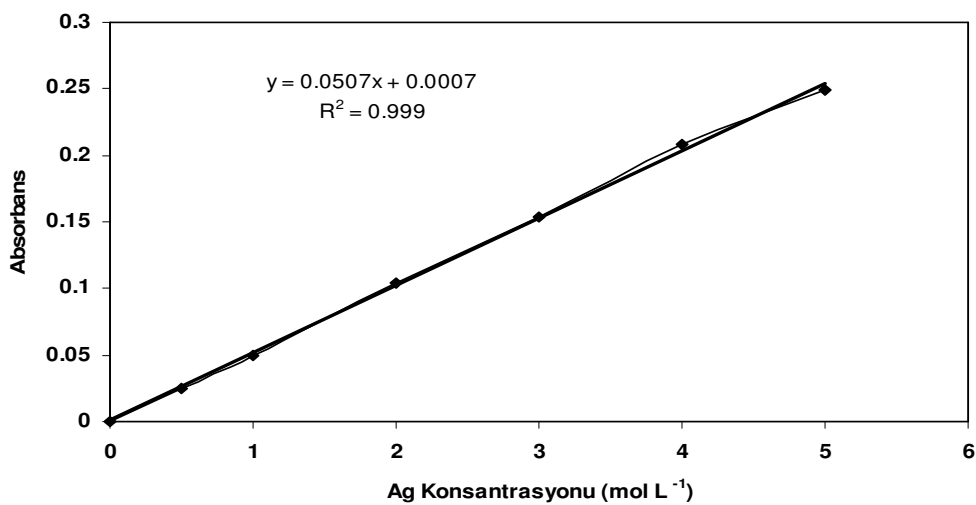
Zenginleştirme faktörünün hesaplanması için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları çalışıldı. Bu amaç doğrultusunda zenginleştirme öncesi kalibrasyon için 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 mg L⁻¹'lik ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon için 2, 3, 6, 12, 15, 20 µg L⁻¹'lik örnek çözeltiler hazırlandı, polimer dolgulu mini kolona gönderildi, elüent içeriği FAAS'de kaydedildi.

Doğrudan ölçüm;

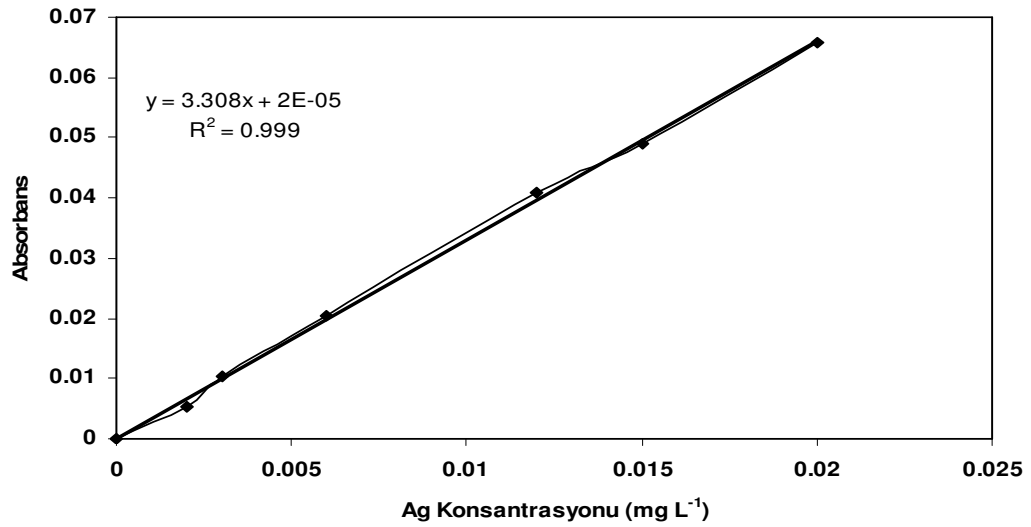
$$A = 0.0507 \times C_{Ag} + 0.0007 \quad (R^2 = 0.9989), \quad (A = \text{Absorbans}, C_{Ag} = \text{Derişim, mg L}^{-1}).$$

Zenginleştirme basamakları uygulandıktan sonra;

$A = 3.308 \times C_{Ag} + 0.00002 \quad (R^2 = 0.9987)$. Zenginleştirme faktörü doğruların eğimlerinin oranlanmasıyla bulunmaktadır. $ZF = 3.3092 / 0.0507 = 65$ olarak bulundu. Çalışma aralığı 2–20 µg L⁻¹ olarak hesaplandı.

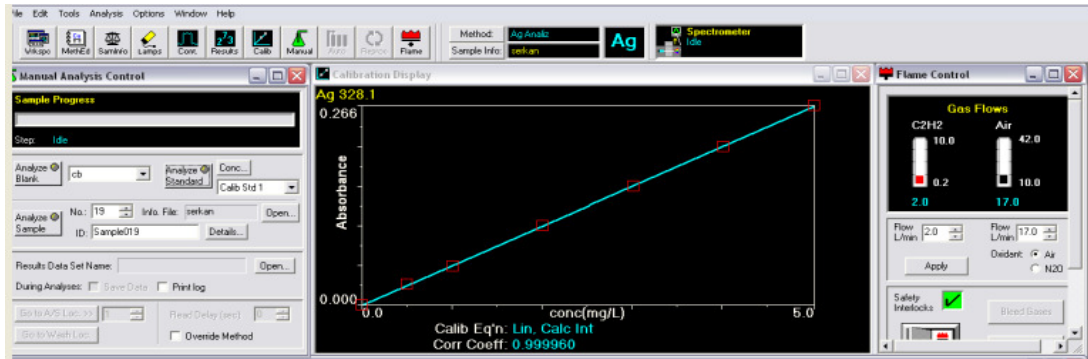


Şekil 3.24. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiği (hesaplanan)

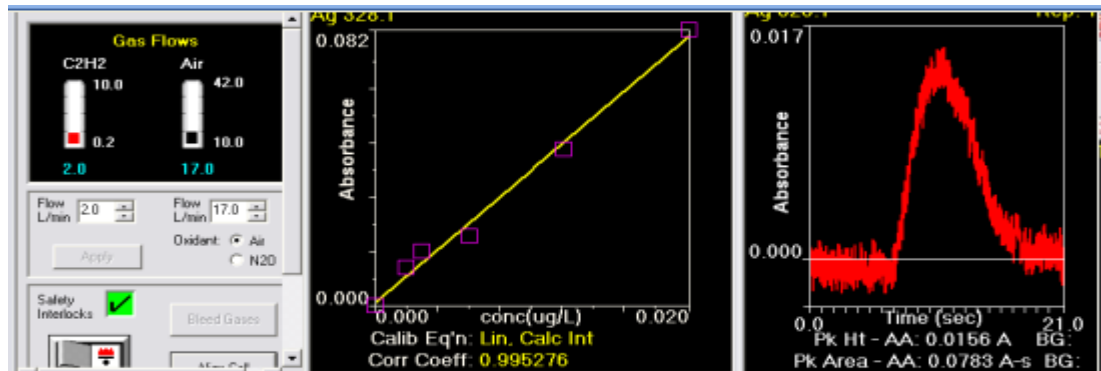


Şekil 3.25. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiği (hesaplanan)

Farklı zamanlarda çalışılan ve FAAS aleti tarafından çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de yer almaktadır.



Şekil 3.26. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiği



Şekil 3.27. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiği

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak % BSS hesaplanması için $0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ag(I)}$ iyonlarını içeren ($n = 25$) model örnekler hazırlandı ve polimer dolgulu mini kolona verildi. Zenginleştirme basamakları uygulanarak, bağıl standart sapmanın % 1.5 olarak bulundu. Gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler hazırlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Her iki çalışmada da sinyaller pik alanı olarak okundu. Kör ölçümlerin sonunda gözlenebilme sınırı $X_k + 3S_k = A = mC_k + b$ formülünden $C_k = 0.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 25$) olarak hesaplandı.

3.5.9. Standart Referans Madde Uygulaması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem standart referans maddelere CWW-TM-D, sentetik atık suyuna ve NCS DC 73349 çalı dalı yaprağına uygulanmıştır. Bu amaçla CWW-TM-D, sentetik atık suyundan 1 mL alınarak saf su ile 50 mL'ye seyreltildikten sonra tampon çözeltilerle pH 3'e ayarlandı ve polimer (MMAD) dolgulu mini kolona verildi. NCS DC 73349 çalı dalı yaprağından yaklaşık 2 gram tartılarak behere alındı, 10 mL HNO_3 ve 2 mL H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan az miktardaki çözelti 0.1 M HNO_3 ile alınarak mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. pH 3'e ayarlandıktan sonra örnek 50 mL'ye tamamlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Bu işlem 5 paralel halinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.7'da verilmiştir ($n = 5$).

Tablo 3.7. Standart referans maddelerde Ag(I) iyonlarının analiz sonuçları.

Örnek	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Geri Kazanma(%)
CWW-TM-D (atık suyu, mg L^{-1})	0.25 ± 0.01	0.244 ± 0.002^a	98 ± 1
NCS DC 73349 (Çalı dalı ve yaprakları, $\mu\text{g g}^{-1}$)	0.049 ± 0.007	0.047 ± 0.004	96 ± 2

^a Ortalama $\pm$ standart sapma

3.5.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem Eti Maden işletmelerinden elde edebildiğimiz H_2SO_4 ve H_3BO_3 üretiminden kalan atık sularına, Kayseri Organize Sanayi'sinden gelen döküm suyuna, Kayseri ili içerisinde bulunan çeşitli kuyu sularına, doğal pınar sularına ayrıca

Yozgat'da bulunan Sorgun ve Akdağ Maden Ocaklarında kullanılan içme sularına, Yozgat Gelingüllü baraj suyuna uygulandı. Su örneklerinden 100 mL alındı üzerine 1 mL derişik HNO_3 ilave edilerek çözündü ve ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, beher dibinde kalan örnek 0.1 M HNO_3 ile alındıktan sonra örnekler mavi bandlı süzgeç kağıdından geçirildi. Örneklerin pH 3'e ayarlandı ve 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler polimer (MMAD) dolgulu mini kolondan geçirildi ve ölçüm sonuçları direkt FAAS'den pik alanı şeklinde okundu. Sonuçlar eklemeli ve eklemesiz olarak Tablo 3.7'de görülmektedir ($n = 5$).

Kuru olarak alınan katı örnekler ise havanda dövüldükten sonra yaklaşık 5 g tartıldı, üzerine 40 mL derişik HNO_3 ve 10 mL H_2O_2 ilave edildi ve ısıtılarak örneğin çözünmesi sağlandı. Isıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan örnek 0.1 M HNO_3 ile alındıktan sonra örnekler mavi bandlı süzgeç kağıdından süzüldü. Son hacim 50 mL olacak şekilde örnek pH 3'e tamponlandı ve polimer dolgulu mini kolona verildi. Katı faz üzerinde tutunan Ag(I) iyonları 3 M HCl ile elüe edilerek, sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu. Sonuçlar eklemeli ve eklemesiz olarak Tablo 3.8'de verilmiştir ($n = 5$).

Tablo 3.8. Çeşitli su ve ceviz, fındık, fıstık örneklerinde Ag(I) iyonu tayini.

Su Örnekleri	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)
Döküm Suyu	-	4.63 ± 0.04^a	-
	3	7.63 ± 0.14	100 ± 2
	6	10.72 ± 0.21	101 ± 2
	12	16.30 ± 0.45	98 ± 3
Gelingüllü	-	5.76 ± 0.15	-
Baraj Suyu	3	8.76 ± 0.08	100 ± 1
	6	11.67 ± 0.15	99 ± 1
	10	15.75 ± 0.22	100 ± 1

Tablo 3.8.'in devamı

Dereköy 1679	-	3.75 ± 0.10	-
	3	6.67 ± 0.14	99 ± 2
	6	9.56 ± 0.15	98 ± 1
	12	15.59 ± 0.15	99 ± 1
Akdağ pit	-	7.02 ± 0.10	-
	3	9.86 ± 0.19	98 ± 2
	6	13.01 ± 0.21	100 ± 2
	10	16.97 ± 0.17	100 ± 1
Sorgun Maden Ocağı	-	6.28 ± 0.18	-
	3	9.22 ± 0.11	99 ± 1
	6	11.92 ± 0.22	97 ± 2
	10	16.41 ± 0.28	101 ± 2
Borik Asit Atık Suyu	-	3.15 ± 0.11	-
	3	6.08 ± 0.08	99 ± 1
	6	8.99 ± 0.16	98 ± 2
	10	12.97 ± 0.13	99 ± 1
H ₂ SO ₄ Atık Suyu	-	- ^b	-
	5	4.90 ± 0.04	98 ± 1
Dereköy Ayraklı	-	-	-
	5	4.87 ± 0.07	97 ± 2
Alacadağlar Çoban Çeşmesi	-	-	-
	5	4.93 ± 0.04	99 ± 1
Dereköy 1682	-	-	-
	5	4.99 ± 0.07	100 ± 2

Tablo 3.8.'in devamı

Bitki Örnekleri	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Ceviz	-	0.035 ± 0.005	-
	0.03	0.062 ± 0.003	95 ± 1
	0.06	0.092 ± 0.004	97 ± 2
	0.10	0.128 ± 0.006	95 ± 2
Fındık	-	0.024 ± 0.003	-
	0.03	0.053 ± 0.001	98 ± 2
	0.06	0.083 ± 0.001	99 ± 1
	0.10	0.120 ± 0.007	97 ± 3
Fıstık	-	-	-
	0.03	0.029 ± 0.001	97 ± 3
	0.06	0.058 ± 0.002	97 ± 3
	0.10	0.096 ± 0.005	96 ± 1

^a Ortalama $\pm$ standart sapma

^b Gözlenebilme sınırının altında

3.6. Eser Düzeydeki Au(III) İyonlarının Tayini için Geliştirilen Yöntem

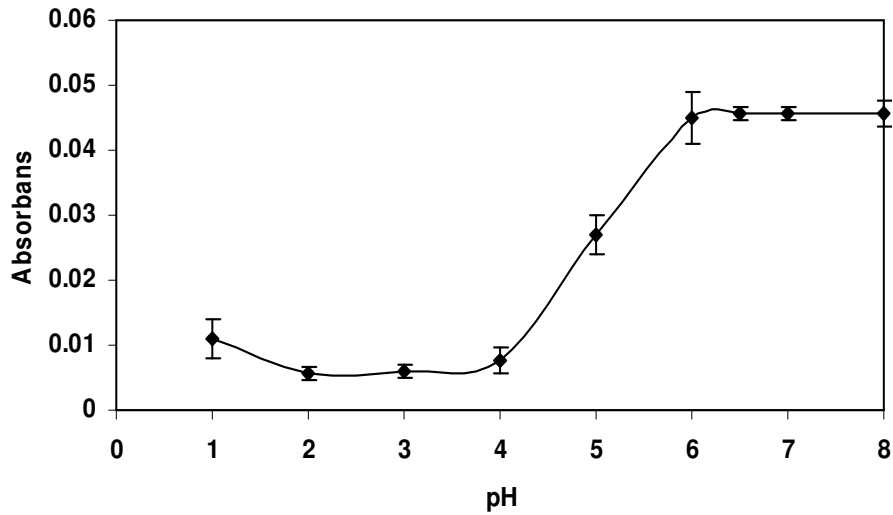
Gerçek örneklerde matriks etkisinden dolayı eser düzeydeki Au(III) iyonlarının direkt tayini zordur. Bu çalışmada Au(III) iyonlarından alınan sinyallerin zemin sinyalinin altında kalmaması için bir ayırma / zenginleştirme basamağı geliştirildi. Au(III) iyonlarının analizi için iminodiasetat grupları içeren şelatlayıcı reçine Lewatit Mono Plus TP207 mini kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Yöntemin çalışma pH'sı, elüent türü ve derişimi, reçine miktarı, örnek ve elüent akış hızları, girişim yapan maddelerin etkisi v.b. parametreler optimize edildi. Yöntemin analitik parametreleri belirlendi. Yöntemin doğrulunu belirlemek amacıyla sertifikalı standart referans madde çalışması yapıldı. Geliştirilen yöntem maden, alaşım, anot çamuru gibi çeşitli katı örneklerle uygulandı.

3.6.1. Reçinenin Hazırlanması

Mini kolon dolgu maddesi olarak Lewatit Mono Plus TP207 kullanıldı. Reçine etüvde kurutulduktan sonra aseton ve 1 M HNO₃ ile yıkanıp, tekrar kurutulduktan sonra 55 mg tartılıp mini kolona alındı ve mini kolondan bol miktarda saf su geçirildi. Mini kolonun alt kısmı cam pamuğu ile kapatıldı.

3.6.2. pH Etkisi

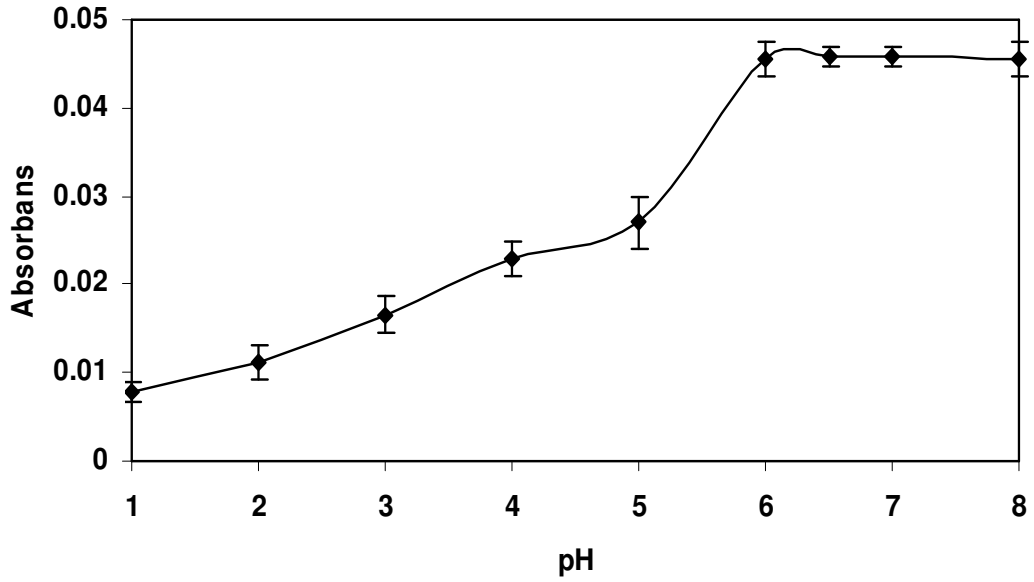
Maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla 20 µg L⁻¹ Au(III) iyonları içeren, değişen pH değerlerinde (pH = 1–8) model çözeltiler hazırlandı. Örnek geçişinden önce mini kolon ortamını şartlandırmak için her örneğin kendi tampon çözeltisi kullanıldı. Elüent öncesinde ve sonrasında mini kolonu yıkamak için deiyonize su kullanıldı. Elüe edildikten sonra, elüent içeriği FAAS’de pik alanı olarak okundu. Çalışma pH’sı 6.5 (NH₄CH₃COO / CH₃COOH) olarak belirlendi (*n* = 5). Sonuçlar Şekil 3.28’de verilmiştir.



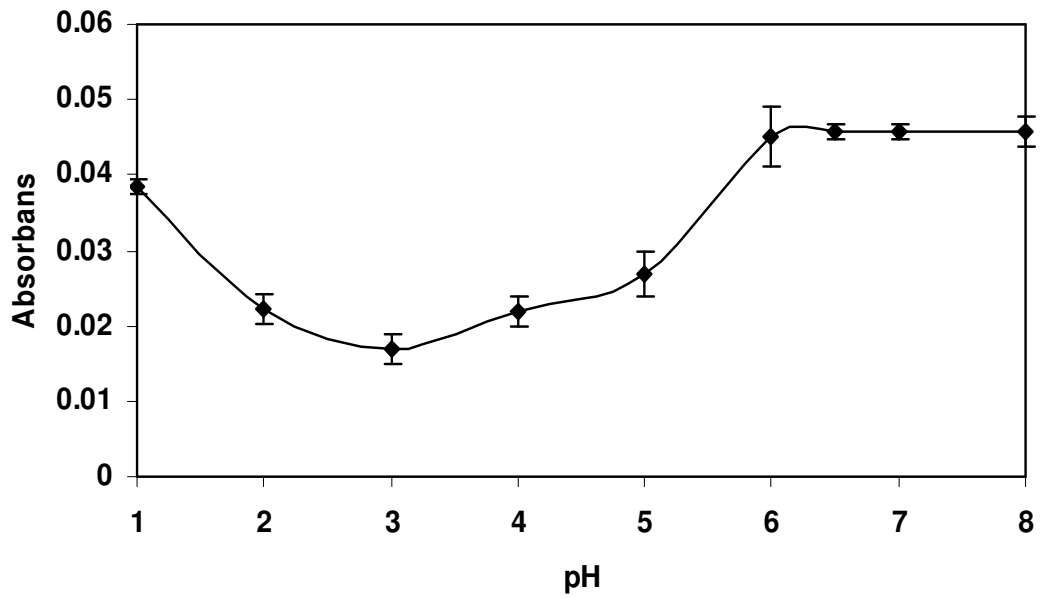
Şekil 3.28. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH'nın etkisi.

Farklı çözeltiler kullanılarak, pH'nın Au(III) iyonlarının reçine üzerine tutunma etkisinin incelenmesi amacıyla ilk üç pH, HCl ve HNO₃ çözeltileri ile hazırlandı ve Lewatit Mono Plus TP207 dolgulu mini kolona gönderildi. Elüent içeriği pik alanı olarak kaydedildi. Şekil 3.29'da verilen grafikte ilk üç pH HCl çözeltisi ile

hazırlanmıştır ($n = 5$). Şekil 3.30’da verilen grafikte ilk üç pH HNO_3 çözeltisi ile hazırlanmıştır ($n = 5$).



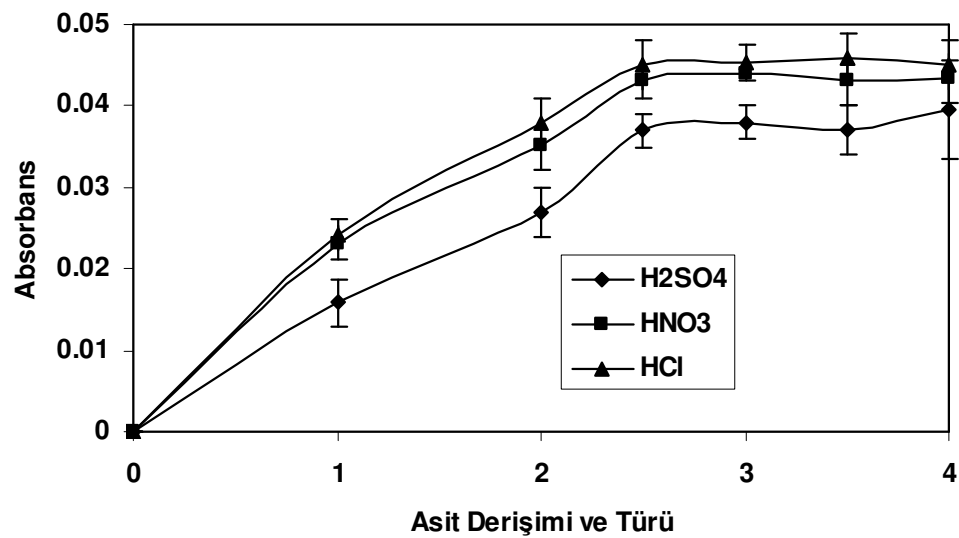
Şekil 3.29. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH’nın etkisi (pH = çözeltisi HCl’den hazırlanmıştır).



Şekil 3.30. Au(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH’nın etkisi (pH = çözeltisi HNO_3 ’den hazırlanmıştır).

3.6.3. Elüent Türünün ve Derişiminin Etkisi

Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi üzerinde alıkonulan Au(III) iyonlarının kantitatif olarak geri alınması için uygun bir elüent çözeltisi bulmak amacıyla çeşitli elüentlerin, farklı derişimdeki çözeltileri kullanıldı. Bu amaç doğrultusunda 50 mL'lik pH'sı 6.5 olan $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonu içeren model çözeltiler mini kolondan geçirildi. Mini kolonda tutulan analitleri geri almak için elüe edici olarak 1 M, 2 M, 3 M, 4 M HNO_3 ve 1 M, 2 M, 3 M, 4 M HCl ve 1 M, 2 M, 3 M ve 4 M H_2SO_4 çözeltileri kullanıldı ($n = 5$).

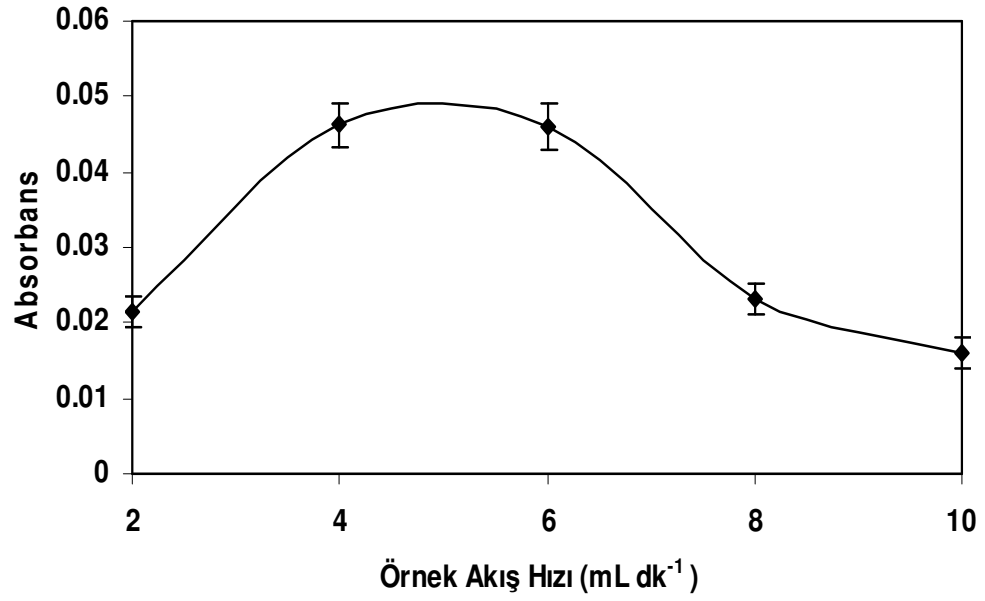


Şekil 3.31. Au(III) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişiminin etkisi.

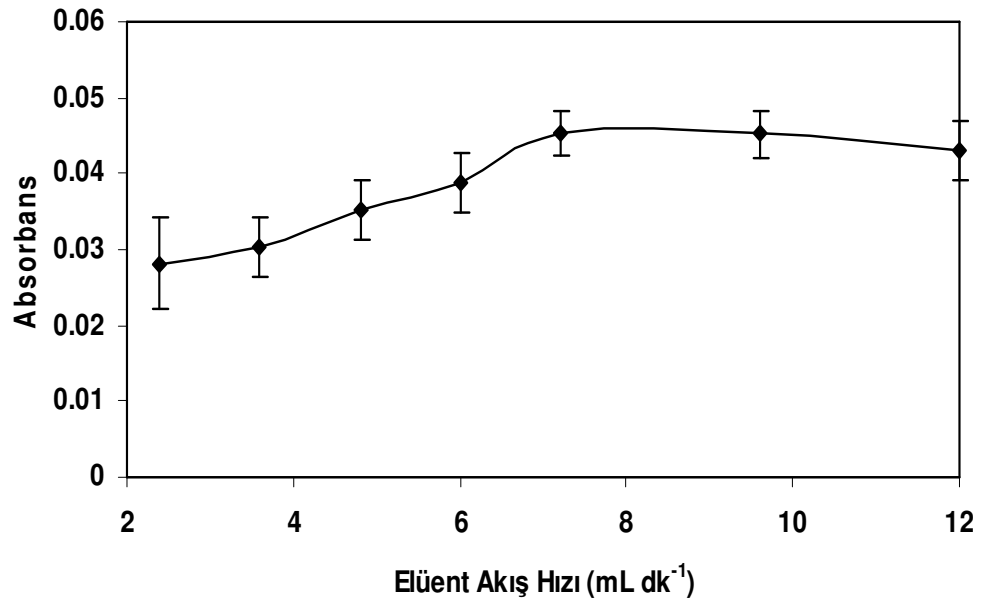
3.6.4. Örnek Akış Hızı ve Elüent Akış Hızı

Bu çalışmada örnek ve elüent akış hızları peristaltik pompa ile sağlanmıştır. pH'sı 6.5'e ayarlanmış $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) içeren 50 mL'lik model çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan model çözeltiler 2, 4, 6, 8, 10 mL dk^{-1} larda mini kolondan geçirildi, elüent içeriği FAAS'de okundu. Örnek akış hızı PP1 peristaltik pompa ile sağlandı. Sonuçlar Şekil 3.32'de görülmektedir ($n = 5$).

Elüent akış hızını belirlemek amacıyla 3 M HCl mini kolona 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 7.2 ve 9.6 mL dk^{-1} larda gönderildi. Elüent akış hızı PP2 ile sağlandı. Sonuçlar Şekil 3.33'de görülmektedir ($n = 5$).



Şekil 3.32. Örnek akış hızının Au(III) sinyallerine olan etkisi.



Şekil 3.33. Elüent akış hızının Au(III) sinyallerine olan etkisi.

3.6.5. Yabancı İyon Etkisi

Akışa enjeksiyonlu mini kolon içeren sistemimizde altın zenginleştirilmesi ve tayini için yapılan bu çalışmada girişim yaptığı düşünülen türlerin eklendiği pH'sı 6.5'e ayarlanmış $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) içeren 50 mL'lik model çözeltiler Lewatit Mono Plus TP207 dolgulu mini kolona verildi. Sinyaller FAAS'de pik alanı olarak okundu. Sonuçlar Tablo 3.9'de verilmiştir ($n = 5$).

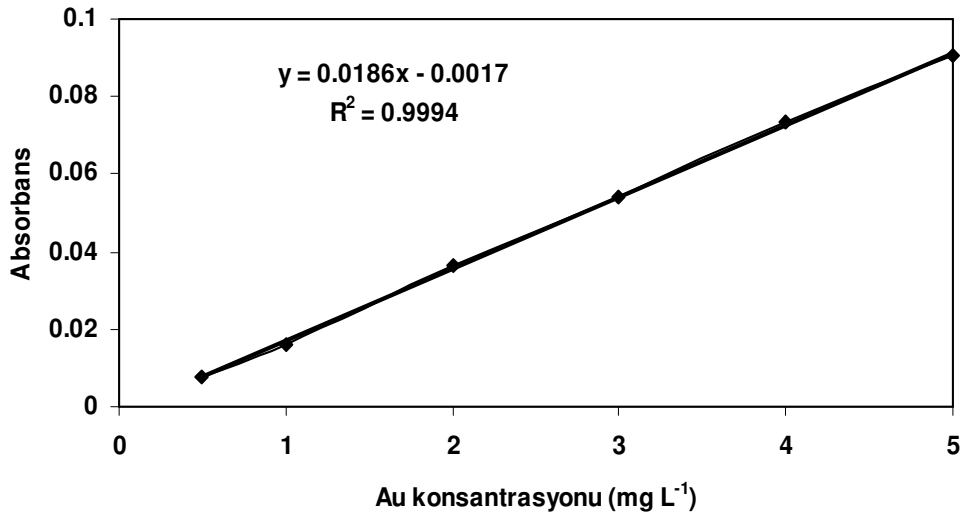
Tablo 3.9. $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonlarının geri kazanılmasında yabancı iyonların etkisi.

İyon	Eklenen Tür	Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)	Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)
Na^+	NaNO_3	900	97 ± 1^a	1000	66 ± 1^a
K^+	KNO_3	900	100 ± 1	1000	70 ± 1
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200	100 ± 2	500	56 ± 4
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200	98 ± 1	500	58 ± 2
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	100	100 ± 1	200	75 ± 3
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100	100 ± 2	200	73 ± 2
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100	99 ± 1	200	67 ± 2
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	98 ± 1	200	74 ± 2
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	96 ± 2	200	77 ± 3
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	98 ± 1	150	60 ± 2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	75	96 ± 2	150	64 ± 4
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	97 ± 2	-	-
H_2PO_4^-	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	101 ± 2	-	-
Cl^-	$\text{NaCl} + \text{KCl}$	1000	99 ± 1	-	-
NO_3^-	KNO_3	2500	97 ± 2	-	-

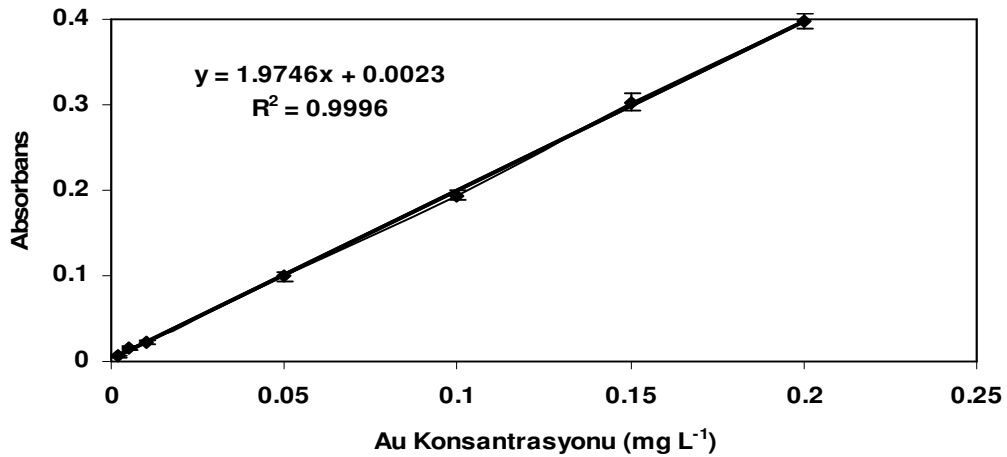
^aOrtalama $\pm$ standart sapma

3.6.6. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Zenginleştirme faktörünün hesaplanması için, zenginleştirme öncesi ve sonrası altın standartları okundu, daha sonra kalibrasyon grafikleri çizildi. Zenginleştirme basamakları uygulanmadan ölçülecek kalibrasyon doğrusu için, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 mg L⁻¹'lik standart çözeltileri hazırlandı ve direkt FAAS'de okundu. Zenginleştirme basamakları uygulanarak ölçülecek kalibrasyon doğrusu için ise 2, 5, 10, 50, 100, 150 ve 200 µg L⁻¹'lik standart çözeltileri hazırlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandıktan sonra Au(III) iyonları FAAS'de pik alanı olarak okundu.

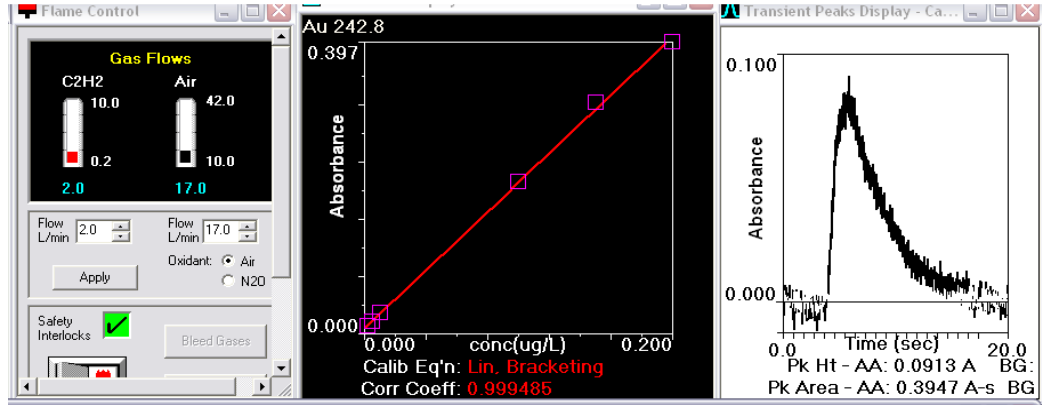


Şekil 3.34. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiği (hesaplanan)

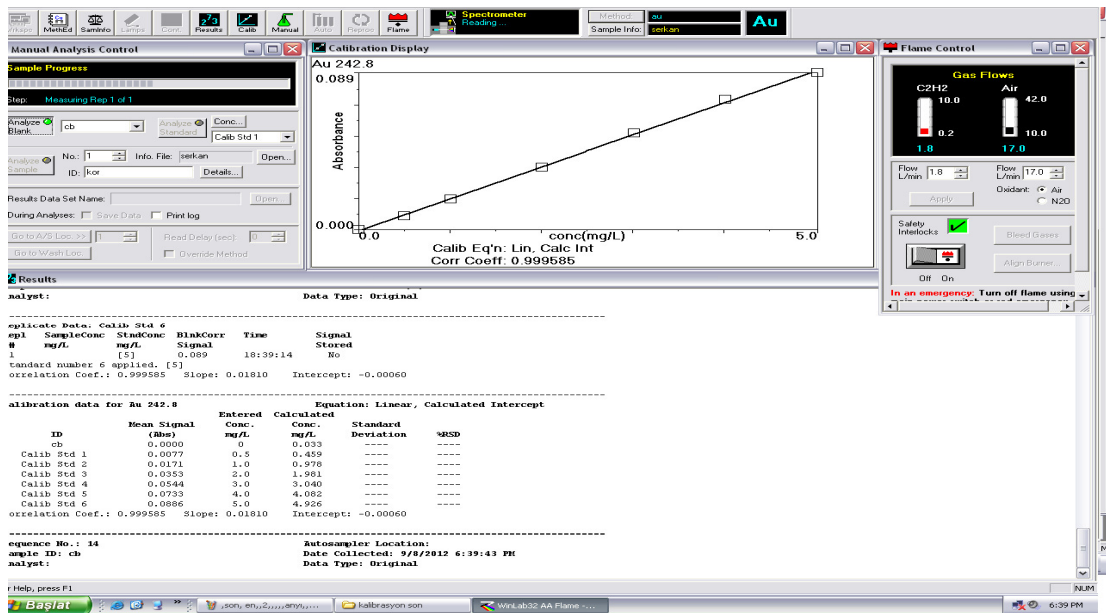


Şekil 3.35. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiği (hesaplanan)

Aynı zamanda FAAS cihazı tarafından ölçülen zenginleştirme öncesi ve sonrası kalibrasyon grafikleri Şekil 3.36 ve Şekil 3.37’de görülmektedir.



Şekil 3.36. Zenginleştirme öncesi kalibrasyon grafiği



Şekil 3.37. Zenginleştirme sonrası kalibrasyon grafiği

Doğrudan ölçüm;

$$A = 0.0186 \times C_{\text{Au}} - 0.0017 \quad (R^2 = 0.9994), \quad (A = \text{Absorbans}, C_{\text{Au}} = \text{Derişim, mg L}^{-1}).$$

Zenginleştirme basamakları uygulandıktan sonra;

$$A = 1.9746 \times C_{\text{Au}} + 0.0023 \quad (R^2 = 0.9996).$$

Zenginleştirme faktörü doğruların eğimlerinin oranlanmasıyla bulunmaktadır. $ZF = 1.9746 / 0.0186 = 106$ olarak bulundu. Çalışma aralığı $2\text{--}200 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlendi.

Yöntemin kesinliğinin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmasının hesaplanması için $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonlarını içeren ($n = 25$) model örnekler hazırlandı. Hazırlanan model çözeltiler polimer dolgulu mini kolona verildi. Zenginleştirme basamakları uygulanarak sinyaller pik alanı olarak kaydedildi. Yöntemin % BSS 4'ün altında hesaplandı.

Gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler hazırlandı ve zenginleştirme basamakları uygulandı, sinyaller pik alanı olarak kaydedildi. Kör ölçümlerin ortalaması ve standart sapması hesaplandı. Gözlenebilme sınırı $X_k + 3S_k = A = mC_k + b$ formülünden $C_k = 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 25$) olarak hesaplandı.

3.6.7 Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem standart referans madde olan CDN-PGMS-10 maden örneğine uygulandı. Bu amaçla standart referans maddeden yaklaşık 1 gram tartıldı, kral suyunda (36 mL HCl ve 12 mL HNO_3) çözüldü. Isıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, beher dibinde kalan örnek 0.1 M HNO_3 çözeltisi ile alınarak mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. Elde edilen örnek çözeltisinin pH'sı 6.5 olacak şekilde ayarlandıktan sonra son hacim 50 mL 'ye tamamlandı. Hazırlanan numune mini kolona verilerek zenginleştirme basamakları uygulandı. Sinyaller pik alanı olarak kaydedildi. Bu işlem 5 paralel halinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.10'da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. . Akış enjeksiyon ayırma zenginleştirme kullanılarak standart referans madde içinde Au(III) tayini

Örnek	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R (%)
CDN-PGMS-10	0.307 ± 0.044	0.296 ± 0.02	96 ± 2

^aOrtalama $\pm$ standart sapma.

4.6.8. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Altın analizi için geliştirilen yöntem Kayseri hes kablo fabrikasından kuru olarak getirilen anot çamuruna, altın-bakır alaşımına, bilgisayarlarda bulunan mikro işlemci ayaklarına, Niğde maden ocaklarından getirilen örneğe uygulandı.

Alaşım ve mikro işlemci ayaklarından yaklaşık 0.01 g tartılarak 100 mL'lik temiz beherlere alındı, örnek kral suyunda çözüldü (9 mL HCl ve 3 mL HNO₃), daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde kral suyu uçuruldu. Beher dibinde kalan az miktardaki çözelti 0.1 M HCl ile alındı ve mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. pH 6.5 olacak şekilde numune hacmi 50 mL'ye tamamlandı, akış enjeksiyon sistemine verildi ve örnek içerikleri FAAS'de okundu. Alaşım ve mikro işlemci ayakları örneğinde okunan sinyal çalışma aralığının üzerinde olduğu için seyreltme yapıldı. Seyreltme faktörü alaşım ve mikro işlemci ayakları için sırasıyla 50 ve 5'dir. (V_s = 50 mL).

Niğde maden ocağından getirilen Liç örneği yaklaşık 1 g tartılarak temiz behere alındı, üzerine kral suyu ilave edildi (36 mL HCl ve 12 mL HNO₃) ve daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan az miktardaki çözelti 0.1 M HCl ile alındı ve mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. pH'sı 6.5 olacak şekilde hazırlanan 50 mL'lik örnek çözeltiler akış enjeksiyon sistemine verildi ve içerikleri FAAS'de okundu. Liç örneği pH 6.5 50 mL'ye ayarlanırken demir iyonlarını maskelemek için 0.1 M askorbik asitden 100 µL eklendi. Hazırlanan örnek mini kolona verildi. Sonuçlar, pik alanı olarak kayıt edildi.

Anot çamuru örneğinden yaklaşık 0.1 gram tartılarak kral suyunda çözüldü (18 mL HCl ve 6 mL HNO₃). Isıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher dibinde kalan örnek, az miktardaki çözelti 0.1 M HCl ile alındı ve mavi bandlı süzgeç kağıdında süzüldü. Üzerine 100 µL 0.1 M askorbik asitden eklendi. pH 6.5 olacak şekilde tamponlandıktan sonra son hacim 50 mL olacak şekilde ayarlandı. Zenginleştirme basamakları uygulandıktan sonra okunan sinyal çalışma aralığının üstünde olduğu için seyreltme yapıldı. Seyreltme faktörü 2, son hacim 50 mL'dir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla hazırlanan örnek çözeltilere analit ilavesi yapıp, geri kazanma çalışmaları yapıldı. Alaşım, mikro işlemci ayakları ve anot çamuru örneğinde seyreltme işlemi yapıldı. Sonuçlar eklemeli ve eklemesiz olarak Tablo 3.11'de gösterilmiştir ($n = 4$).

Tablo 3.11. Geliştirilen yöntemle çeşitli katı örneklerindeki Au(III) tayini.

Örnek	Eklenen Miktar ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanma
Alaşım	-	1433 ± 46^a	-
	250	1669 ± 10	99 ± 1
	500	1905 ± 43	99 ± 2
Mikro İşlemci Ayakları	-	87 ± 3	-
	40	122 ± 4	96 ± 3
	80	160 ± 6	96 ± 3
Anot Çamuru	-	115 ± 3	-
	50	160 ± 2	97 ± 2
	100	212 ± 4	99 ± 1
Liç	-	0.63 ± 0.01	-
	0.3	0.91 ± 0.01	98 ± 2
	0.6	1.19 ± 0.02	97 ± 1

^aOrtalama $\pm$ standart sapma.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma Sonuç ve Öneriler

Birinci çalışmamızda akış enjeksiyon-FAAS sistemi ile kurşun tayinini için yeni bir metot geliştirilmiştir. Mini kolon dolgu maddesi olarak DMC reçinesi kullanılmıştır. Sistemde tüm ayırma zenginleştirme basamakları otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. Sistemin kullanımı kolay ve hızlıdır. Bulundukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan kurşunun analizi akışa enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyonu ile son derece hızlı, duyarlı ve ekonomik bir şekilde çeşitli su ve bitki örneklerinde sağlanmıştır. Ayrıca yöntemde az miktarda çözelti kullanılmıştır, bu da çevreye olan zararı azaltmaktadır.

Çalışmanın ortam pH'sı analit iyonlarının geri kazanılmasında çok önemli rol oynamaktadır. Metodun optimum pH'sını belirlemek için 1–8 pH larda hazırlanmış 0.5 mg L⁻¹ Pb(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler DMC dolgulu mini kolondan geçirilmiştir. On-line ayırma sistemine kombine edilmiş FAAS'ne gönderilen elüent içerikleri pik alanı olarak okunmuştur. 2.8–4.2 aralığında Pb(II) iyonlarının geri kazanılması % 97'nin üzerindedir. Çalışmanın pH'sı 3.5 olarak belirlenmiştir. Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında pH'nın etkisi Şekil 3.5'de görülmektedir.

DMC reçinesi üzerinde tutunan analit iyonlarının geri alınması için çeşitli elüent çözeltileri farklı derişimlerde hazırlanmıştır. 0.5 mg L⁻¹ Pb(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler DMC reçinesi dolgulu mini kolondan geçirilmiştir. Elüent türleri sırasıyla PP2 yardımıyla kolon üzerinde tutunan analit iyonlarını geri alarak, içerikleri pik alanı olarak kaydedilmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi en iyi elüent türü ve derişimi 3 M HCl olarak belirlenmiştir.

Örnek akış hızı PP1 ile ayarlanmıştır. Örnek akış hızının belirlenmesi amacıyla 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonları içeren $\text{pH} = 3.5$ olan 50 mL 'lik model örnekler $2\text{--}10 \text{ mL dk}^{-1}$ 'da mini kolona gönderilmiştir. Elüent içerikleri FAAS'de pik alanı olarak okunmuştur. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi örnek akış hızı 5 mL dk^{-1} olarak bulunmuştur. Zamanlayıcının birinci kanalı örnek akış süresi ile ilgilidir ve kanal 1. dilimde bulunmaktadır. Bu da 3.4 dakika örnek akışını sağlamaktadır.

Elüent akış hızının belirlenmesi için model çözelti PP2 yardımıyla $1.2\text{--}9.6 \text{ mL dk}^{-1}$ hızlarında mini kolona gönderilmiştir. Elüent akış hızına karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.8'de verilmiştir. En iyi elüent akış hızı 3.6 mL dk^{-1} olduğu görülmektedir. Zamanlayıcının üçüncü kanalı elüent akış süresi ile ilgilidir ve kanal 4. dilimde bulunmaktadır. Buda 6.5 saniye elüent akışını sağlamaktadır.

Pb(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+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- iyonlardan belirli derişimlerde 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonları içeren $\text{pH} = 3.5$ olan 50 mL 'lik model çözelti üzerine eklenerek ve analit iyonlarının geri kazanmasına olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.2'de görülmektedir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla yöntem, SPS-WW2 Batch 108 atık su, TMDA-64 göl suyu, SRM 1547 şeftali yaprağı standart referans maddelere uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3'de görülmektedir. Her üç referans madde de % 98–100 arasında geri kazanma elde edilmiştir.

Kurşun analizi için geliştirilen yöntem, Kayseri bölgesinden getirilen çeşitli kuyu ve doğal su örneklerine ve Yozgat baraj suyuna, trafiğin yoğun olduğu Kayseri Düvenönü merkezinden toplanan bitki örneklerine uygulanmıştır. Örnekler eklemeli ve eklemesiz olarak çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de görülmektedir. Eklemeli çalışmalarda % 95–100 geri kazanma elde edilmiştir.

Yöntemin % BSS 0.5 mg L^{-1} Pb(II) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilirlik sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır ($n = 15$). Zenginleştirme faktörü için çeşitli derişimlerde yöntem uygulamadan doğrudan ve yöntem uygulayarak çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranlanarak hesaplanmıştır. Yöntemin ZF 51, BSS % 1.1, GS $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmamızın ikinci bölümünde bulundukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan gümüşün zenginleştirilmesi için on-line katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ag(I) iyonlarının ayırma / zenginleştirme basamakları on-line sistemi ile otomatik olarak gerçekleştirilerek ve doğrudan analit iyonları FAAS’de okunmuştur. Katı faz olarak sülfonil grupları içeren yeni bir polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimer sentezi için öncelikle 3-metilindol ve metakriloilklorürden yeni bir monomer sentezlenmiştir. Monomerin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Monomerin ^1H NMR spektrumunda indol halkasına ait pikler δ_{H} 7.45–6.94 arasında, etilen grubunun indol halkasına bağlandığını δ_{H} 5.9 civarında görülen $=\text{CH}_2$ piklerinden (Ha ve Hb) anlaşılmaktadır. Molekülün ^{13}C NMR ve IR spektrumları da yapıyı desteklemektedir. δ_{C} 162.7’de karbonil piki, δ_{C} 128.3–111.6 arasında indol halkasının karbon pikleri, δ_{C} 136–138’de CH_2 piki görülmektedir. Monomerin IR spektrumuna baktığımızda (cm^{-1}): 2940, 2920, 2840 simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarından kaynaklanan gerilmeler, 1698 karbonil piki, 1603 $\text{CH}_2=\text{C}-$, 1448 aromatik $\text{C}=\text{C}$ piki, 1169 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmeleri, 826, 794, 707 aromatik $\text{C}-\text{H}$ düzlem dışı gerilmeler görülmektedir (Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.19).

Sentezlenen monomerden alınarak (2-metil-1-(3-metil-1*H*-indol-1-il)prop-2-en-1-on) DMF içinde AIBN aracılığıyla AMPS ve DVB ile polimerizasyonu sağlanmıştır (Bölüm 3.5.1.). Sentezlenen şelat reçinesinin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR teknikleri ile aydınlatılmıştır. δ_{H} 8.45’de NH pikleri, 7–6 civarında aromatik halkalara ait H pikler, 3.35–2.88 CH_2 , CH, CH_3 pikleri, 2.23 OH piki görülmektedir. Polimerin ^{13}C NMR ve IR spektrumları da yapıyı desteklemektedir. δ_{C} 172 (1C, CO), 164 (1C, CO), 136.6–109.6 aromatik C pikleri, 60.6 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ piki, 36.2 CH_3 pikleri, 52.0-9.05 alifatik C pikleri görülmektedir. IR spektruma baktığımızda $\nu=$ 3318 indol halkasından kaynaklanan aromatik C-H gerilmesi, 2918 simetrik ve asimetrik alifatik metil ve metilen gruplarından kaynaklanan gerilmeler, 1660 $\text{C}=\text{O}$ (1. amit bandı), 1640 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ gerilmesi (2. amit bandı), 1441 gerilmesi C-N (3. amit bandı), 1546, 1510, 1409 aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi, 1386 alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 789 aromatik C-H düzlem dışı gerilmesi, 1036’daki kuvvetli band sülfonik asit gruplarını görülmektedir. Sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan polimer mini kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır (Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19).

Yöntemin çalışma pH'sını belirlemek için 1–8 pH larda hazırlanan 0.01 mg L^{-1} Ag(I) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan geçirilerek zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Ag(I) iyonları FAAS'de pik alanı olarak okunmuştur. 2.8–3.4 aralığında % 95'in üzerinde geri kazanma elde edilmiştir. Çalışmanın pH'sı 3 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.20).

Örnek geçirilerek polimer (MMAD) üzerinde tutunan Ag(I) iyonlarının geri kazanılmasında elüent türü ve derişimlerini incelemek amacıyla çeşitli asitlerin çözeltileri hazırlanmıştır. 0.01 mg L^{-1} Ag(I) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler polimer dolgulu mini kolondan geçirilmiştir. Elüent türleri sırasıyla PP2 yardımıyla kolon üzerinde tutunan analit iyonlarını geri alarak, elüent içerikleri pik alanı olarak kaydedilmiştir. Şekil 3.21'de görüldüğü gibi en iyi elüent türü ve derişimi 3 M HCl olarak belirlenmiştir.

Örnek akış hızı ile reçine üzerinden geçirilen örnek miktarını ayarlamaktadır. Örnek akış hızı PP1 sağlanmıştır. Örnek akış hızının belirlenmesi için 0.01 mg L^{-1} Ag(I) iyonları içeren pH = 3 olan 50 mL'lik model örnekler $2\text{--}10 \text{ mL dk}^{-1}$ 'da mini kolona gönderilmiştir. Elüent içerikleri FAAS'de pik alanı olarak okunmuştur. Şekil 3.21'de görüldüğü gibi örnek akış hızı 4 mL dk^{-1} olarak bulunmuştur. Örnek akış hızı 4 mL dk^{-1} 'dan az olduğunda reçine üzerinden geçen örnek miktarı azalır ve gözlenebilme sınırı yükselir. 4 mL dk^{-1} 'dan fazla olduğunda ise Ag(I) iyonları polimer üzerindeki aktif gruplar ile etkileşim süresini tamamlayamamaktadır. Polimer üzerinden örnek hızlı geçtiğinden dolayı tutunma da düşük olmaktadır.

Elüent akış hızı ile de elüent miktarı belirlenmektedir. Elüent akış hızlarını ayarlamak için PP2 kullanılmıştır. Elüent akış hızının belirlenmesi için model çözelti PP2 yardımıyla $1.2\text{--}9.6 \text{ mL dk}^{-1}$ hızlarında polimer dolgulu mini kolona gönderilmiştir. En iyi elüent akış hızı 3.6 mL dk^{-1} olduğu görülmektedir. Elüent akış hızı 3.6 mL dk^{-1} 'nın altında olduğu zaman polimer üzerinde tutunan Ag(I) iyonlarının tamamını almak için yeterli elüent miktarı elde edilememektedir. Elüent akış hızı 3.6 mL dk^{-1} 'nın üzerinde olduğunda ise polimer üzerindeki aktif gruplara bağlanan Ag(I) iyonlarının geri alınması için yeterli etkileşim süresine ulaşamamaktadır. Dolayısıyla Şekil 3.22'de görüldüğü gibi en iyi elüent akış hızı 3.6 mL dk^{-1} olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemin optimum koşullarda gerçek örneklerle uygulanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan 0.01 mg L^{-1} Ag(I) iyonları içeren pH 3'e tamponlanmış 50 mL'lik model çözeltilere girişim yaptığı düşünülen türlerden (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^-) eklenip, zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Polimer (MMAD) dolgulu mini kolondan geçirilen örnekler FAAS'ne gönderilerek sinyaller pik alanı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.6'de görülmektedir ($n = 3$).

Yöntemin doğruluğu için standart referans maddelerle çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem CWW-TM-D (atık suyu) ve NCS DC 73349 (çalı dalı ve yaprakları) uygulanmıştır. Sertifikalı standart referans maddelerde Ag(I) iyonlarının % 95'in üzerinde geri kazanımı yöntemimizin doğruluğunu göstermektedir. Sonuçlar Tablo 3.7'de görülmektedir.

Geliştirilen yöntem Kayseri Organize Sanayi'sinden gelen döküm suyuna, Eti Maden işletmelerinden elde edilen H_2SO_4 ve H_3BO_3 üretiminden kalan atık sularına, Kayseri ili içerisinde bulunan çeşitli kuyu sularına, doğal pınar sularına ayrıca Yozgat'da bulunan Sorgun ve Akdağ Maden Ocaklarında kullanılan içme sularına, Yozgat Gelingüllü baraj suyuna, ceviz, fındık, fıstık örneklerine uygulanmıştır. Örnek çalışmaları eklemeli ve eklemesiz olarak yapılmıştır. Eklemeli çalışmalarda % 95–100 geri kazanma elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir.

Yöntemin % BSS 0.01 mg L^{-1} Ag(I) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır ($n = 25$). Zenginleştirme faktörünün hesaplanması amacıyla değişik derişimlerde Ag(I) iyonları doğrudan ve zenginleştirme basamakları uygulayarak çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri oranlanarak ZF bulunmuştur. Yöntemin ZF 65, BSS % 1.5, GS $0.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Laboratuvar ortamında dizayn edilen sistemimizde, zenginleştirme basamakları otomatik olarak çalışmaktadır. Çalışmamızın bu bölümünde çeşitli katı örneklerinde bulunan eser düzeydeki altının on-line katı faz ekstraksiyonu sonrası FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Katı faz olarak kullanılan Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi üzerinde zenginleştirilen ve ortam bileşenlerinden ayrılan altın iyonları 3 M HCl ile elüe edilmiştir. Analit iyonları daha sonra FAAS ile tayin edilmiştir.

Lewatit Mono Plus TP207 reçinesi ile eser düzeydeki altının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntemin geliştirilmesi amacıyla saf su, tampon ve çalışılan altın iyonlarından oluşan model çözeltiler kullanılmıştır.

Au(III) iyonlarının reçine üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlanmasını ortamın pH'sı etkilemektedir. Yöntemin çalışma pH'sını belirlemek için 1–8 pH larda hazırlanmış $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltiler Lewatit Mono Plus TP207 dolgulu mini kolondan geçirilmiştir. Akış enjeksiyonlu katı faz ayırma sistemine kombine edilmiş FAAS'ne gönderilen elüent içerikleri pik alanı olarak okunmuştur. pH 5.5–8 aralığında % 95'in üzerinde geri kazanma elde edilmiştir. pH 5.5 ve 6'da standart sapma daha fazla olduğundan dolayı çalışmanın pH'sı 6.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.28).

Elüent türü ve derişiminin Lewatit Mono Plus TP207 üzerinde tutunan Au(III) iyonlarının geri kazanılmasına olan etkisinin incelenmesi için elüent çözeltileri hazırlanmıştır. $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonları içeren 50 mL'lik (pH = 6.5) model çözeltiler akış enjeksiyon sistemi yardımıyla mini kolondan geçirilerek, ayırma işlemi sonrası mini kolonda tutunan analit iyonları, değişik tür ve derişimlerde elüe edilmiştir. Elüent içeriği doğrudan akışa enjeksiyon sistemine kombine edilen FAAS'ne gönderilerek sinyaller kaydedilmiştir. Maksimum absorbans 3 M HCl çözeltisinde belirlenmiştir. Şekil 3.31'de elüent türü ve derişiminin Au(III) sinyallerine olan etkisi görülmektedir.

Örnek ve elüent akış hızlarını ayarlamak için peristaltik pompalar kullanılmıştır. Örnek akış hızı PP1, elüent akış hızı PP2 ile sağlanmıştır. Örnek akış hızının belirlenmesi için $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonları içeren pH = 6.5 olan 50 mL'lik model örnekler $2\text{--}10 \text{ mL dk}^{-1}$ 'da mini kolona gönderilerek, elüent içerikleri FAAS'de pik alanı olarak okunmuştur. Şekil 3.32'de görüldüğü gibi örnek akış hızı 5 mL dk^{-1} olarak bulunmuştur ($n = 5$). Örnek akış hızı 5 mL dk^{-1} dan az olduğunda reçine üzerinden geçen örnek miktarı azalır ve gözlenebilme sınırı yükselir. 5 mL dk^{-1} dan fazla olduğunda ise Au(III) iyonları reçine üzerindeki aktif gruplar ile etkileşim süresini bulamamaktadır. Reçine üzerinden örnek hızlı geçtiğinden dolayı tutunma da düşük olmaktadır.

Elüent akış hızının belirlenmesi için model çözelti PP2 yardımıyla $1.2\text{--}9.6 \text{ mL dk}^{-1}$ hızlarında polimer dolgulu mini kolona gönderilmiştir. Elüent akış hızına karşı absorbans değerleri Şekil 3.33'de verilmiştir. En iyi elüent akış hızı 8.4 mL dk^{-1} olduğu

görülmektedir ($n = 5$). Elüent akış hızı 8.4 mL dk^{-1} 'nin altında olduğu zaman polimer üzerinde tutunan Au(III) iyonlarının tamamının almak için yeterli elüent miktarı elde edilememektedir. Elüent akış hızı 8.4 mL dk^{-1} 'nin üzerinde olduğunda reçine üzerindeki aktif gruplara bağlanan Au(III) iyonlarının geri alınması için yeterli etkileşim süresine ulaşamamaktadır.

Geliştirilen yöntemin optimum koşullarda katı örneklerle uygulanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonları içeren pH 6.5'e tamponlanmış 50 mL'lik model çözeltilere girişim yaptığı düşünülen türlerden (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^-) eklenip ve zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Lewatit Mono Plus TP207 dolgulu mini kolondan geçirilen örnekler FAAS'ne gönderilerek sinyaller pik alanı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.9'da verilmiştir ($n = 4$).

Yöntemin doğruluğu için standart referans madde CDN-PGMS-10 (maden örneği) çalışması yapılmıştır. Tablo 3.35'de görüldüğü gibi % 96 geri kazanım elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem Kayseri hes kablo fabrikasından kuru olarak getirilen anot çamuruna, altın-bakır alaşımına, bilgisayarlarda bulunan mikro işlemci ayaklarına ve niğde maden ocaklarından getirilen numuneye eklemeli ve eklemesiz olarak uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.11'de verilmiştir.

Yöntemin bağıl standart sapması $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Au(III) iyonlarını içeren örnekler, gözlenebilme sınırının hesaplanması için kör çözeltiler kullanılmıştır ($n = 25$). Zenginleştirme faktörünün hesaplanması amacıyla değişik derişimlerde doğrudan ve zenginleştirme basamakları uygulayarak kalibrasyon doğruları çizilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranlanarak ZF bulunmuştur. Yöntemin $\text{ZF} = 106$, $\text{BSS} \% 4$, $\text{GS} 0.2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasında akış enjeksiyon sistemine FAAS sistemi kombine edilerek eser düzeydeki elementlerin miktarlarının tayinleri için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Eser miktardaki Pb(II), Ag(I) ve Au(III)'ün 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 sisteminde tüm zenginleştirme basamakları otomatik gerçekleşmektedir. Üç

Çalışmada eser metallerin analizi araştırma laboratuvarında parçaları birleştirerek oluşturulan akış enjeksiyon / FAAS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda optimum parametreler belirlendikten sonra sertifikalı standart referans madde çalışması yapılmıştır. Geliştirilen yöntem gerçek örneklere başarıyla uygulanmıştır. SRM çalışmalarında ve eklemeli çalışmalarda % 95–102 arasında geri kazanma elde edilmesi yöntemlerimizin doğruluğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R. 1982. Separation and Preconcentration Method in Inorganic Trace Analysis; Ellis Horwood / Halsted Press: Chichester,; p 26.
2. Oymak, T. 2003. Silikajel - Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu İle Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 47 s.
3. Hirayama, N., Deguchi M., Kawasumi H., Honjo T., 2005. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione. **Talanta**, **65**: 255–260.
4. Marczenko, Z., 1986. Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Harwood Limited, Chichester, 21–22.
5. Lossi, P., Filho, N. L. D., Moreira, J. C., Compos, J. T. S., 1996. Sorption and Preconcentration of Metal Ions on Silica-Gel Modified with 2,5-Dimercapto-1,3,4- Thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, **327**: 183–190.
6. Divrikli Ü., 2003. Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 165 s.
7. Liu, Z.S., and Huang, S. D., 1993. Automatic On-Line Preconcentration System for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for The Determination of Trace Metals in Sea Water. **Analytica Chimica Acta**, **281**: 185–190.
8. Büke B., 2006. Akışa Enjeksiyonlu (on-line) Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Denizli, 61 s.
9. Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., Dehghan, K., 2003. A new approach to the determination of noble metals in natural and technological samples. **Talanta**, **59**: 719–725.
10. Zhang S., Pu Q., Liu P., Sun Q., Su Z., 2002. Synthesis of amidinothioureido-

- silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. **Analytica Chimica Acta**, **452**: 223–230.
11. Minczweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., 1982. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester.
 12. Öztaş S., 1994. Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinler, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 63 s.
 13. Sahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 50 s.
 14. Fritz, J., 1999. Analytical Solid Phase Extraction, Wiley—VCH, New York, 2–14.
 15. Tokaloğlu Ş., 1997. Sultansızlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 131 s.
 16. Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer Verlag, New-York, p 144.
 17. Camel V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, **58(7)**: 1177–1233.
 18. Chikuma M., Nakayama M., Itoh T., Tanaka H, Itoh K., 1980, Chelate-forming resins prepared by modification of anion-exchange resins. **Talanta**, **27(10)**: 807–10.
 19. Kilian K., Pyrzynska K., 2001. Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbent as pretreatment step in AAS determination. **Fresenius J. Anal. Chem.** **371**: 1076–1081.
 20. Kuşçu M., 2008. Akış-enjeksiyon analizi ile su numunelerinden kurşunun giderilmesi ve özenginleştirilmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 75 s.
 21. Sezen B., Silelyan T., 1998. İyon Değiştiricilerin Toplam Kapasite Tayinleri

- (İyon Değiştirici Kullanımı), Bitirme ödevi, İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
22. Soylak, M., Karatepe, A., Elçi, L., Doğan, M., 2002. Column Preconcentration / Separation and Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Heavy Metals in Table Salt Samples Using Amberlit XAD-1180. **Turkish Journal of Chemistry**, **27**: 235–242.
 23. Singh, DK., Srivastava, M., 2005. Diethylenetriaminepentaacetic Acid Impregnated Ceralite IR 400 for Transition Metal Complexation: Implication for Separation and Recovery. **Separation Science and Technology**, **40**: 2053–2065.
 24. Liu, Y., Guo, Y., Chang, X., Meng, S., Yang, D., Din, B., 2005. Column Solid-Phase Extraction with 2-Acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) Impregnated Amberlite XAD-4 and Determination of Trace Heavy Metals in Natural Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Microchimica Acta**, **149**: 95–101.
 25. Gama, E. M., Lima, A. S., Lemos, V. A., 2006. Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Environmental Samples Using Polyurethane Foam/Me-BTANC. **Journal of Hazardous Materials**, **136**: 757–762.
 26. Çekiç, S. D., Filik, H., Apak, R., 2004. Use of an *o*-Aminobenzoic Acid-Functionalized XAD-4 Copolymer Resin for The Separation and Preconcentration of Heavy Metal(II) Ions. **Analytica Chimica Acta**: **505**, 15–24.
 27. 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.
 28. Kara, D., 2005. Separation and Removal of Mercury(II) from Water Samples Using (Acetylacetone)-2-Thiol-Phenyleneimine Immobilized on Anion-Exchange Resin Prior to Determination by Cold Vapor Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. **Analytical Letters**, **38**: 2217–2230.
 29. Owens, G. S., Southard, G. E., Van Houten, K. A., Murray, G. M., 2005.

- Molacurally Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe^{3+} . **Separation Science and Technology**, **40**: 2205–2211.
30. Liu, Y., Chang, X., Wang, S., Guo, 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.
 31. Tianwei, T., Xiaojing, H., Weixia, D., 2001. Adsorption Behaviour of Metal Ions on Imprinted Chitosan Resin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **76**: 191–195.
 32. Su Z., Pu Q., Luo X., Chang X., Zhan G., Ren F., 1995. Application of amicroporous resin containing imidazole groups to preconcentration and separation of gold, platinum and palladium prior to ICP-AES determination. **Talanta**, **42**: 1127–1133.
 33. Parodi A., Vincent T., Pilsniak M., Trochimczuk A.W., Guibal E., 2008. Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin, **Hydrometallurgy**, **92**: 1–10.
 34. Iglesias M., Anticy E., Salvady V., 1999. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin Duolite GT-73. **Analytica Chimica Acta**, **381**: 61–67.
 35. Coedo A.G., Dorado M.T., Padilla I., Alguacil F., 1997. Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **340(1-3)**: 31–40.
 36. Sánchez J.M., Hidalgo M., Salvadó V., 2001. Synthesised phosphine sulphide type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold(III) and palladium(II) in a column system. **React. Funct. Polym.**, **49**: 215–224.
 37. Hidalgo M., Uheida A., Salvado V., Fontas C., 2006. Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge oasis max towards Au(III), Pd(II), Pt(IV) and Rh(III). **Solvent Extraction And Ion Exchange**, **24**: 931–942.
 38. Soylak M., Büyükşekerci E.B., Elçi L., 2004. Flame atomic absorption

- spectrometric determination of gold, palladium and platinum in catalytic converters. **Asian Journal of Chemistry**, **16**: 1625–1629.
39. Di P., Davey D.E., 1994. Trace gold determination by online preconcentration with flow-injection atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, **41**(4): 565–571.
40. Myasoedova G.V., Shcherbinina N.I., Zakhartchenko E.A., Kolobov S.S., Lileeva L.V., Komozin P.N., Marov I.N., Belyaeva V.K., 1997. Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents. **Solvent Extraction And Ion Exchange**, **15**(6): 1107–1118.
41. Liu P., Pu Q.S., Su, Z.X., 2000. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. **Analyst.**, **125**(1): 147–150.
42. 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**(6): 1139–1147.
43. Elçi L., Soylak M., Büyükşekerci E.B., 2003. Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric determinations. **Analytical Sciences**, **19**(12): 1621–1624.
44. Al-Merey R., Hariri Z., Abu Hilal J., 2003. Selective separation of gold from iron ore samples using ion exchange resin. **Microchemical Journal**, **75**(3): 169–177.
45. Park C., Chung J.S., Cha K.W., 2000. Separation and preconcentration method for palladium, platinum and gold from some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **21**(1): 121–124.
46. info@lenntech.com/http://www.lenntech.com, Erişim Tarihi: 22.03.2010.
47. <http://www.lenntech.com>, Erişim Tarihi: 11-Ekim 2012.
48. Soykan, C., 2000. Fenasilmetakrilat'ın Glisidilmetakrilat, Akrilonitril ve N-Vinil Pirrolidon ile Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 83 s.
49. Coşkun, M. F., 2002. 3-(N-Ftalimido)-2-Hidroksipropil Metakrilat

- Homopolimerinin Sentezi, Bozunması ve Ticari Polimerlerle Karışabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 59 s.
50. Saçak M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş. Ankara Üniversitesi, Bölüm 1.3, Ankara.
51. Chambard G., 2000. Control of Monomer Sequence Distribution Strategic Approaches Based On Novel Insights in Atom Transfer Radical Copolymerisation, Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven.
52. Demirelli, K., 1997. Siklobütan Halkalı 2-Hidroksietil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 108 s.
53. Delibaş A., 2008. (Arl)oksikarbonil ve (Arl)Amityan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 145 s.
54. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue W.M., 2001. Organik Kimya, Çev. Edit: Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 643 s.
55. Soykan, C., Erol, G., 2003. Free-Radical Copolymerization of [(4-isopropyl phenyl) oxycarbonyl] Methyl Methacrylate With Acrylonitrile and Methyl Methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, **88(9)**: 2331–2338.
56. Patel, P., Shah B., Ray A., Patel R., 2004. Acrylic Homo- And Co-polymers Based on 2,4-dichlorophenyl Methacrylate and 8-quinolinyl Methacrylate. **Journal of Polymer Research**, **11**: 65–73.
57. Tokaloğlu Ş., Yılmaz V., Kartal Ş., Delibaş A., Soykan C., 2009. Synthesis of a novel chelating resin and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples. **Journal of Hazardous Materials**, **169**: 593–598.
58. Saçmacı Ş., Kartal Ş., Saçmacı M., Soykan C., 2011. Novel Solid Phase Extraction Procedure for Some Trace Elements in Various Samples Prior to Their Determinations by FAAS. **Bull. Korean Chem. Soc.**, **32**: No. 2, 444–450.
59. Yılmaz S., Tokaloğlu Ş., Şahan S., Ülgen A., Şahan A., Soykan C., 2012. 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**, in pres, 6 s.
60. Sacmacı Ş., Kartal Ş., Yılmaz Y., Saçmacı M., Soykan C., 2012. A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. **Chemical Engineering Journal** **181–182**: 746–753.
 61. Sacmacı Ş., Kartal Ş., Yılmaz Y., Saçmacı M., Soykan C., 2012. A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. **Chemical Engineering Journal** **181–182**: 746–753.
 62. Maria das Graças, A. Korn, Jailson B.de Andrade, Djane S.de Jesus, Valfredo A. Lemos, 2006, Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. **Talanta** **69**: 16–24.
 63. Welz., B., Sperling M., 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Revised Ed., Wiley-VCH, 149, 516.
 64. Berman T.E., 1980. Toxic Metals and Their Analysis, Heyden and Son, London.
 65. Klassen C.D., Amdur M.D., Dull J., Casarett and Dull's Toxicology, Third ed., Macmillan, New York, 1986.
 66. Renli Ma, Willy Van Mol, Freddy Adams, 1994. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **285**: 1–2, 33–43.
 67. Pena Y.P., Gallego M., Valcarcel M., 1995. On-line sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **42**: 211–218.
 68. Steven D. Hartenstein , Jaromir Ruzicka , Gary D. Christian, 1985. Sensitivity enhancements for flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column. **Anal. Chem.**, **57 (1)**: 21–25.
 69. Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., and 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 Spectrometry in Natural Waters and Biological Samples. **Talanta**, **58**: 831–840.
70. Abdulmagid M. Naghmush, Krystyna Pyrzynska, Marek Trojanowicz, 1995. Flame AAS determination of lead in water with flow-injection preconcentration and speciation using functionalized cellulose sorbent. **Talanta**, **42**: 6, 851–860.
71. Hirata S., Honda K., Kumamaru T., 1989. Trace metal enrichment by automated on-line column preconcentration for flow injection atomic absorption spectrometry for flow-in. **Analytica Chimica Acta**, **221**: 65–76.
72. S. Kartikeyan, B.Vijayalekshmy, S. Chandramouleeswaran, T. Prasada Rao and C.S.P.Iyer T. Prasada Rao and C.S.P.Iyer, 1997. Flow Injection on-line Preconcentration and Flame AAS Determination of Copper, Cadmium and Lead in Marine Sediment Samples. **Analitical Letters**, **30(5)**: 1037–1050.
73. Dittert I. M., Borges D. L. G., Welz B., Curtius A. J., Becker-Ross H., 2009. Determination of silver in geological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Microchimica Acta**, **167**: 21–26.
74. <http://tr.wikipedia.org>, (Erişim Tarihi. Haziran 2012).
75. <http://www.hm.saglik.gov.tr>, (Erişim Tarihi.Haziran 2012).
76. www.kimyaevi.org, (Erişim Tarihi.Haziran 2012).
77. <http://www.teknolojikarastirmalar.com>, (Erişim Tarihi.Haziran 2012).
78. Güven A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Timur S., 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-III http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf, (Erişim tarihi: Haziran 2012)
79. Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, (Erişim tarihi: Haziran 2012).
80. Berman, T.E., 1980. Toxic Metals and Their Analysis. Heyden & Sons, London, 106–118.
81. Bianchin J.N., Martendal E., Carasek E., 2011. Determination of trace silver in

- water samples by online column preconcentration flame atomic absorption Spectrometry using termite digestion product. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, p 7.
82. Liu P., Pu Q., Su Z., 2000. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. **Analyst**, **125**: 147–150.
 83. Pu Q., Sun Q., Hu Z., Su Z., 1998. Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. **Analyst**, **123**: 239–243.
 84. Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Gohari M., 2004. Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTC microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry. **Talanta** **64**: 682–687.
 85. 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.
 86. Barefoot R.R., Van Loon J.C., 1999. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. **Talanta**, **49**(1): 1–14.
 87. Coedo A.G., Dorado M.T., Padilla I., Alguacil F., 1997. Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **340**(1-3): 31–40.
 88. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/27.html> (Erişim Tarihi. 8 Ekim 2012).
(Doğan M., 2003, Popüler Bilim Dergisi (111): 44–6)
 89. <http://tr.wikipedia.org>, (Erişim Tarihi. 8 Ekim 2012).
 90. Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., Kubrakova, I.V., 2007. Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals. **Journal of Analytical Chemistry**, **62**(7): 607–622.
 91. Behpour, M., Attaran, A.M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., 2005. Column preconcentration of gold by adsorbing AuCl₄-onto methyltriocetyl ammonium chloride-naphthalene and subsequent atomic absorption

- spectrometric determination. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, **382(2)**: 444–447.
92. Al-Merey R., Hariri Z., Abu Hilal J., 2003. Selective separation of gold from iron ore samples using ion exchange resin. **Microchemical Journal**, **75(3)**:169–177.
 93. Li C. S., Chai C. F., Yang X. F., Hou X. L., Mao X. Y., 1997. A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A. **Talanta**, **44(7)**: 1313–1317.
 94. Choi K.S., Lee C.H., Park Y.J., Joe K.S., Kim W.H., 2001. Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis. **Bulletin of The Korean Chemical Society**, **22(8)**: 801–806.
 95. Zeng Z.T., Mccreedy T., Townshend A., 1999. Flow-injection spectrophotometric determination of gold using 5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline. **Analytica Chimica Acta**, **401(1-2)**: 237–241.
 96. Namboothiri, K. K., Balasubramanian, N., Ramakrishna, T. V., 1991. Spectrophotometric determination of thallium after its extraction as an ion-pair of the chloro-complex and pryonine G. **Talanta**, **8**: 945–949.
 97. Armağan A.F., Soylak M., 2007. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. **Talanta**, **73**: 134–141.
 98. Myasoedova, G. V., Mokhodoeva, O. B., Kubrakova, I. V., 2007. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. **Analytical Sciences**, **23(9)**: 1031–1039.
 99. 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(6)**: 1139–1147.
 100. Su Z., Pu Q., Luo X., Chang X., Zhan G., Ren F., 1995. Application of amicroporous resin containing imidazole groups to preconcentration and separation of gold, platinum and palladium prior to ICP-AES determination. **Talanta**, **42**: 1127–1133.
 101. Parodi A., Vincent T., Pilsniak M., Trochimczuk A. W., Guibal E., 2008.

- Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin. **Hydrometallurgy**, **92**: 1–10.
102. Iglesias M., Anticy E., Salvady V., 1999. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin Duolite GT-73. **Analytica Chimica Acta**, **381**: 61–67.
 103. Sánchez J.M., Hidalgo M., Salvadó V., 2001. Synthesised phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold(III) and palladium(II) in a column system. **React. Funct. Polym.**, **49**: 215–224.
 104. Hidalgo M., Uheida A., Salvado V., Fontas C., 2006. Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge oasis max towards Au(III), Pd(II), Pt(IV) and Rh(III). **Solvent Extraction And Ion Exchange**, **24**: 931–942.
 105. Soylak M., Büyükşekerci E. B., Elçi L., 2004. Flame atomic absorption spectrometric determination of gold, palladium and platinum in catalytic converters. **Asian J. Chem.**, **16**: 1625–1629.
 106. Di P., Davey D.E., 1994. Trace gold determination by online preconcentration with flow-injection atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, **41(4)**: 565–571.
 107. Myasoedova G. V., Shcherbinina N. I., Zakhartchenko E. A., Kolobov S. S., Lileeva L.V., Komozin P.N., Marov I.N., Belyaeva V.K., 1997. Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents. **Solvent Extraction And Ion Exchange**, **15(6)**:1107–1118.
 108. Liu P., Pu Q.S., Su, Z.X., 2000. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. **Analyst.**, **125(1)**:147–150.
 109. Elçi L., Soylak M., Büyükşekerci E.B., 2003. Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric determinations. **Analytical Sciences**, **19(12)**: 1621–1624.
 110. Park C., Chung J.S., Cha K.W., 2000. Separation and preconcentration method

- for palladium, platinum and gold from some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **21(1)**: 121–124.
111. Etçioğlu S., 2008. (Poli) Amin-Silika Materyalleri ile Au(III)'ün Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 57 s.
 112. Pohl Pawel, Prusisz B., 2005. On the applicability of Duolite GT-73 to column preconcentration of gold and palladium prior to determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchimica Acta**, **150**: 159–165.
 113. Mladenova E., Dakova I., Karadjova I., Karadjov M., 2012. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. **Microchemical Journal**, **101**: 59–64.
 114. Pohl P., Prusisz B., Zyrnicki W., 2005. Application of metalfix chelamine prior to the determination of noble metals by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, **67**: 155–161.
 115. Qing Y., Hang Y., Wanjaul R., Jlang Z., Hu B., 2003. Adsorption behavior of noble metal ions (Au, Ag, Pd) on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES. **The Japan Society for Analytical Chemistry**, **19**: 1417–1420.
 116. Şentürk H.B., Gündoğdu A., Bulut V.N., Duran C., Soylak M., Elçi L., Tüfekçi M., 2007. Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Hazardous Materials**, **149**: 317–323.
 117. Tüzen M., Saygi K.O., Soylak M., 2008. Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Hazardous Materials**, **156**: 591–595.
 118. Saitoh T., Suzuki S., Hiraide M., 2005. Solid phase extraction of some precious metals from hydrochloric acid to polystyrene divinylbenzene porous resin impregnated with polyoxyethylene-type nonionic surfactant. **Journal of Chromatography A**, **1097**: 179–182.

119. Soylak M., Elçi L., 2000. A sorbent extraction procedure for the preconcentration of gold, silver and palladium on an activated carbon column. **Analytical Letters**, **33(3)**: 513–525.
120. Merritt, W., Setle, D., 1981. Instrumental Methods of Analysis, International Student Edition, New York, 129–138.
121. Yıldız, A., 1993. Genç Ö. Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 192 s.
122. Gündüz, T., 1990. İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 317– 332.
123. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1997. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, 115–272, 673–695.
124. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, (Çeviri Editörü: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.) Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı Ankara, 115–272.
125. <http://www.safir.be/AAS.htm>, (Erişim Tarihi 10.12.2012).
126. Tokalıoğlu, Ş., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 61 s.
127. kimya.mixxt.com/networks/files/download.46866, (Erişim Tarihi 10.12.2012).
128. Chemical Analysis: Second Edition Francis and Annick Rouessac © 2007 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-85902-5 (HB); ISBN: 978-0-470-85903-2 (PB), (Erişim Tarihi 10.12.2012).
129. Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1975. Flow Injection Analysis Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, **78(1)**: 145–15.
130. Tony, K. A., Kartikeyan, S., Vijayalakshmy, B., Rao, T. P., and Iyer, C. S. P., **Analyst**, **124**: 191–195, 1999.
131. Ayyıldız, H., 2010, Otomatikleştirilmiş akış enjeksiyon sistemleriyle yağ analiz metotlarının geliştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 32–41.
132. Tarhan, İ., 2011. Hümk Maddelerin Bazı Biyokimyasal Kaynaklardan Ekstraksiyon Sistemleriyle Tayin Metotlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s.
133. Kikas, T., Introduction to Flow Injection Analysis (FIA). Determination of

Chloride Ion, Concentration. Chem 3211. (Erişim Tarihi 17.12.2012).

(<http://ww2.chemistry.gatech.edu/class/analyt/fia.pdf>)

134. Fatih Durmaz, 2008. Akış Enjeksiyon Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 170 s.
135. Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1988. Flow Injection Analysis, Second Edition, John Wiley&Sons, Newyork, 498 s.
136. Bahadır Ali, 2012. Akış Enjeksiyon Analiz Yöntemi ile Demir Tayini, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 53 s.
137. Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1981. Flow Injection Analysis, First Edition, John Wiley & Sons, Newyork, 522 s.
138. Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1988. Flow Injection Analysis, Second Edition, John Wiley & Sons, Newyork, 498 s.
139. Karlberg, B., Pacey, G.E., 1989. A Practical Guide, Elsevier, Amsterdam, 457s.
140. Ranger, C.B., 1981. Flow injection analysis. Principles, techniques, applications and design. **Analytical Chemistry**, **53(1)**: A20–A28.
141. Alfredo S. M., Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors, 1999, 13–33.
142. Fang,Z., “Flow İnjektion Atomik Absorption Spectrometry”, 1995.
143. Şahan S., Saçmacı Ş., Şahin U., Ulgen A., Kartal Ş., 2010. An on-line preconcentration/separation system for the determination of bismuth in environmental samples by FAAS. **Talanta** **80**: 2127–2131.
144. Şahan Serkan, 2012. Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi ile Atomik Spektrometrik Tayinleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi Kayseri, 89 s.

ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Teslima Daşbaşı

Uyruğu: TC

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 354 242 10 21 / 2532

email: teslimadasbasi@bozok.edu.tr, teslimadasbasi@hotmail.com.tr.

İlkokulu Kayseri Servet Akaydın İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Konya Selçuklu Lisesi'nde tamamladı. Lisans öğrenimini 1998–2002 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2005–2007 yılları arasında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansını tamamladı. 2008 yılında Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen görevine devam etmektedir. 2009 güz döneminde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. Bu bölümde öğrenimini sürdürmektedir.

Adres: Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü, Erdoğan Akdağ Kampüsü

Atatürk Yolu 7. Km 66900 YOZGAT.