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

ŞELAT YAPICI POLİMER VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Hazırlayan
Şule TURAN

Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2013
KAYSERİ

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

ŞELAT YAPICI POLİMER VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Şule TURAN

Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (EÜBAP-FBY-10-3023) proje numarasıyla desteklenmiştir.

Eylül 2013
KAYSERİ

i

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Şule TURAN

ii

YÖNERGEYE UYGUNLUK

''Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi''adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Şule TURAN

Danışman

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU danışmanlığında **Şule TURAN** tarafından hazırlanan **"Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi"** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

19/09/2013

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU.....

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN.....

Üye : Doç.Dr. Zülbiye ÖNAL.....

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 20/09/2013 tarih ve 2013/14-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..20../09../2013

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında değerli bilgileriyle beni yönlendiren, maddi manevi her konuda bana destek olan, emeğini esirgemeyen, değerli hocam sayın Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

"Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi , (EÜBAP-FBY-10-3023) " Başlık ve numaralı tez projesi ile tezimizi maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardım ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a, çalışmalarım süresince her an yanımda olan, beni destekleyen, her zaman ilgi ve desteğini yanımda hissettiğim aileme ve eşim Yunus Emre Ünsal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şule TURAN
Kayseri, Eylül 2013

ŞELAT YAPICI POLİMER VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Şule TURAN

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

ÖZET

Bu çalışmada, yeni bir şelat yapıcı reçine olarak 2-tiazolmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu yeni şelat yapıcı reçinenin karakterizasyonu Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ve elemental analiz kullanılarak incelendi. Metal iyonlarının ekstraksiyonunu etkileyen pH, elüent türü ve derişimi, akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi faktörler araştırıldı. Çalışılan elementler için reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 4.76-13.0 mg g^{-1} aralığında bulundu. Optimum şartlarda zenginleştirme faktörü 150 olarak elde edildi. Analit iyonları için gözlenebilme sınırları (3s/b) 0.23 - 1.07 µg L^{-1} aralığında idi. Geliştirilen metodun doğruluğu, standart referans madde analizi (TMDA-70 Göl Suyu, SPS-WW1 Batch 111-Atık Su, RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti, GBW07605 Çay) ve su örneklerindeki geri kazanma çalışmaları ile onaylanmıştır. Bu metot, cadde tozu, çay örneği, ırmak ve kuyu suyu örneklerinde eser düzeydeki Cd(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Pb(II) derişimini belirlemek için uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sentez, Karekterizasyon, Şelat yapıcı reçine, Eser metal, Alevli AtomikAbsorpsiyon Spektrometresi.

PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METAL IONS BY USING SOLID PHASE EXTRACTION AND CHELATING POLYMER

Şule TURAN

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

ABSTRACT

A new chelating resin, poly (2-thiozylmethacrylamide -co-divinylbenzene -co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) was successfully prepared in the present work. Its characterization was studied by Fourier transform infrared spectroscopy and elemental analysis. Several factors affecting the extraction of the metal ions including pH, the eluent type and concentration, flow rate, sample volume, and effect of interfering ions were investigated. The adsorption capacity of the resin for the elements studied was found in the range of 4.76-13.0 mg g^{-1}. A preconcentration factor of 150 was achieved at the optimum conditions. The limits of detection (3s/b) varied from 0.23 to 1.07 μg L^{-1}. The method validation was performed by analysing certified reference materials (TMDA-70 Fortified lake water, SPS-WW1 Batch 111-Wastewater, RM 8704 Buffalo river sediment, GBW07605 Tea) and spiked water samples. The method was applied to separate and determine the trace levels of Cd(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) and Pb(II) in the well water, river water, street sediment, and tea samples.

Keywords: Synthesis; Characterization; Chelating resin; Trace metal; Flame atomic absorption spectrometry.

İÇİNDEKİLER

ŞELAT YAPICI POLİMER VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

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

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri.....3
1.1.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....4
1.1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme 6
1.1.1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu 8
1.1.1.2.a.) Basit Adsorpsiyon.....10
1.1.1.2.b.) Şelat Oluşumu 11
1.1.1.2.c.) İyon Değiştirme.....12
1.1.1.3. Uçurma ile Zenginleştirme……....12
1.1.1.4.Birlikte Çöktürme……...13
1.1.1.5.Elektrolitik Biriktirme……....13
1.1.1.6.Adsorpsiyon İle Zenginleştirme…….....13
1.1.1.7. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme……..14

1.1.1.8. Kolon Kromotografisi İle Eser Element Zenginleştirme Teknikleri…….....14
1.1.1.8.a.) Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme…….15
1.1.1.8.b) İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme……....15
1.1.1.8.c.)İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme…...……..15
1.1.1.2.d.)İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginlestirme……...15
1.1.2 Şelat Yapıcı Reçine Kullanılarak Daha Önce Yapmış Çalışmalar…….....16
1.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi……17
1.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi……...18
1.4.Işın Kaynakları…….....18
1.4.1.Oyuk Katod Lambaları…….....19
1.4.2. Çok Elementli Lambalar 20
1.4.3. Yüksek Işımalı Lambalar…….....20
1.4.4. Buhar Boşalım Lambaları 21
1.4.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları 21
1.5. Atomlaştırıcılar 22
1.5.1. Alevli Atomlaştırıcılar.....22
1.5.2. Elektrotermal Atomlaştırma 24
1.5.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri……..25
1.5.3.a.Hidrür Yöntemi……...25
1.5.3.b.Soğuk Buhar Yöntemi……26
1.6. Monokromatör .....…26
1.6.1 Prizmalı Monokromatörler .....…26
1.7. Dedektör.....…27
1.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler .....…27
1.8.1. Duyarlık.....…27
1.8.2. Doğruluk…….28
1.8.3. Kesinlik.....…28
1.8.4. Gözlenebilme Sınırı .....…28

1.8.5. Tayin Sınırı .....…28
1.8.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık .....…28
1.9. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini .....…29
1.9.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....…29
1.9.2. Standart Ekleme Yöntemi .....…29
1.10. AAS de Hat Genişlikleri…….....30
1.11. AAS'de Sıcaklık Etkisi……..30
1.12. AAS'de Girişimler.....…31
1.12.1. Kimyasal Girişimler.....…31
1.12.2. Fiziksel Girişimler .....…32
1.12.3. İyonlaşma Girişimi.....…32
1.12.4. Spektral Girişimler .....…33
1.12.5. Zemin Girişimi.....…33
1.13. Zemin Düzeltme Teknikleri. .....…33
1.13.1. Çift Hat Yöntemi .....…34
1.13.2. Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....…34
1.13.3. Zeeman Yöntemi .....…34
1.13.4. Smith-Hieftje Yöntemi.....…35

1. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. Gereç……..36
2.1.1.Kullanılan Aletler.....…36
2.1.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi……..36
2.1.1.2. pH metre 37
2.1.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları.....37
2.1.3. Cam ve Plastik Kapların Temizliği 39
2.2. Yöntem……...39
2.2.1.TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS Şelat Yapıcı Reçine ile Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi……..39

3. BÖLÜM
DENEYSEL BULGULAR

3.1. Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu .....…40
3.2.Yöntemin Optimizasyonu……41
3.2.1. pH Etkisi .....…41
3.2.2. Elüent Cinsinin ve Hacminin Etkisi .....…42
3.2.3. Örnek Akış Hızının Etkisi .....…43
3.2.4. Elüent Akış Hızının Etkisi .....…44
3.2.5. Örnek Hacminin Etkisi.....…44
3.2.6. Ni, Cd, Pb, Co ve Mn için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi. .....…45
3.2.7. Matriks Bileşenlerinin Etkisi.....…47
3.2.8 Zenginleştirme Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi…….....49
3.3.Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulaması……..49
3.3.1. Çeşitli Su Örneklerinin Analizi……49
3.3.1.1. Kuyu Suyu ve Amasya/Yeşilırmak Suyu Analizi ve Geri KazanmaÇalışması……...50
3.3.1.2. Sertifikalı Referans Madde (TMDA-70 Eklemeli Göl Suyu ve SPS-WW1 Batch 111-Atık Su) Analizi ve Geri Kazanma Çalışması …….....51
3.3.2. Cadde Tozu ve Çay Örneklerinin Analizi……52
3.3.2.1.Cadde Tozu Örneğinin Analizi ve Geri Kazanma Çalışması……...52
3.3.2.2.Çay Örneğinin Analizi ve Geri Kazanma Çalışması……...53
3.3.2.3 Sertifikalı Referans Madde (RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti Ve GBW07605 Çay) Analizi ve Geri Kazanma Çalışması…….....53

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR ……..57
ÖZGEÇMİŞ……65

KISALTMA VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Co	Kobalt
Mn	Mangan
Cd	Kadmiyum
dk	Dakika
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
g	Gram
mg	Miligram
ng	Nanogram
µg	Mikrogram
L	Litre
mL	Mililitre
mA	Mili Amper
nm	Nanometre
N	Çalışılan Paralel Sayısı
OKL	Oyuk Katot Lambası
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambası

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. AAS'de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri……..23
Tablo 2.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler…….....36
Tablo 3.1. Elüent cinsinin ve hacminin geri kazanma verimine etkisi (n = 3) 43
Tablo 3.2. TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesinin adsorpsiyon parametreleri.....47
Tablo 3.3. Analit iyonlarının geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi……...48
Tablo 3.4. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasının İstatistiksel Değerlendirilmesi.....49
Tablo 3.5. Kuyu suyu ve ırmak suyu örneklerinde analit iyonlarının tayini ve geri kazanma verimi …….....50
Tablo 3.6. Sertifikalı referans madde analizleri(TMDA-70 Eklemeli Göl Suyu ve SPS-WW1 Batch 111-Atık Su)…… …… ……...51
Tablo 3.7. Cadde tozu ve çay örneklerinde analit iyonlarının tayini……....52
Tablo 3.8.Sertifikalı referans madde analizleri(RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti ve GBW07605 Çay)… …… ……...53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları. .....….9
Şekil 1.2. Katı adsorban yüzeyinde meydana gelen etkileşimler. 10
Şekil 1.3. AAS'nin blok şeması……...18
Şekil 1.4. Oyuk Katot Lambası…….....19
Şekil 1.5. Oyuk katot lambasının emisyon süreci 20
Şekil 1.6. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL)…….....21
Şekil 1.7. Bir laminar akışlı bek.....24
Şekil 1.8. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.....25
Şekil 1.9.a) Optik ağlı monokromatör, b) Bunsen prizmalı monokromatör……....26
Şekil 3.1. Şelat yapıcı reçinenin yapısı ve FTIR spektrumu …….41
Şekil 3.2. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonunun geri kazanılmasına pH'nın etkisi(n=3)…….....42
Şekil 3.3. Örnek akış hızının geri kazanma verimine etkisi (n = 3)……...43
Şekil 3.4. Elüent akış hızının geri kazanma verimine etkisi (n = 3).....43
Şekil 3.5. Örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi (n = 3) 44
Şekil 3.6. Ni(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi……...46
Şekil 3.7. Pb(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi 46
Şekil 3.8. Co(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi. 46
Şekil 3.9. Cd(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi……..46

GİRİŞ

Endüstriyel gelişim, hızlı nüfus artışı, kentleşme ve bunun gibi ilerlemeler gerek enerji gerekse üretimde artışa neden olmuştur. Bu durum canlılar için hayati önem taşıyan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmuştur. Bu sebeple su, toprak ve hava gibi çevresel örneklerin analizi ve eser element analizi analitik kimyanın en önemli araştırma konuları arasına girmiştir [1].

Eser analiz kimyada olduğu kadar birçok bilim dalında büyük bir öneme sahiptir. Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri gibi sıkıntılar yüzünden sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve elüsyonunu esas alan katı faz ekstraksiyon yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler olarak kullanım alanı bulmaktadır [2-7].

Ağır metaller çevresel su örneklerinde (göl suyu ve deniz suyu gibi) genellikle eser düzeylerde (mg/L ya da μg/L) bulunurlar. Eser düzeylerdeki ağır metallerin modern enstrümantal cihazlar ile doğrudan tayini, hem düşük derişimlerde bulunmasından hem de ortam bileşenlerinin girişimlerinden dolayı sınırlı duyarlılık ve seçimliliğe sahiptir. Bu yüzden, eser elementlerin analizden önce bir ayırma/zenginleştirme işlemine tabii tutulması çok önemli bir gereksinimdir.

Eser metal iyonlarının katı faz ektraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında Amberlite XAD, silikajel, C-18, naftalin türü reçineler vb. sayılabilir. Adsorpsiyon ile

zenginleştirme çalışmalarında, analitin organik ve anorganik kompleks yapıcı maddelerle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutulan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümantal yöntemlerle tayin edilmektedir [8].

Şelat yapıcı reçineler ile zenginleştirme çalışmalarında, eser metal içeren çözeltiler şelat yapıcı kolon dolgu maddesi ile muamele edilerek, analitin hem bulunduğu ortamdan ayrılması hem de uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilerek deriştirilmesi sağlanmış olup elüat çözeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eslemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb. enstrümantal yöntemlerle tayin edilmektedir [9-14].

Bu çalışmada Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş şelat yapıcı 2-tiazol metakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit reçinesi ile dolgulu kolonda Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının ayırma/zenginleştirmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları şelat yapıcı polimer üzerinde adsorplanmış ve tutunan iyonlar 1M HNO_3 ile elüe edilerek geri kazanılmıştır. Elüattaki Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, elüent türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı ve kesinlik değerleri bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu için SRM (TMDA-70 Eklemeli Göl Suyu ve SPS-WW1 Batch 111-atıksu) ve (RM 8704 Buffalo ırmak sedimenti ve GBW07605 çay) analizleri yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem ırmak suyu, kuyu suyu, çay ve cadde sedimenti örneklerinde Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} nin örnek matriksinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanmıştır.

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser derişimi olarak kabul edilen derişim aralığı, gelişen analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. 1940 yılına kadar $\%10^{-1} - 10^{-2}$ çok seyrek olarak ta $\%10^{-3}$ eser olarak kabul edilirken 1950'de $\%10^{-3} - 10^{-5}$, 1965'te ise $\%10^{-6} - 10^{-8}$ eser derişimi olarak belirtilmiştir. İlk isimlendirme ve sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmış ppm (μg/mL) ve ppb (μg/L) tanımları verilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım sekline göre ise $\%10^{-2} - 10^{-6}$ derişim aralığı eser, $\%10^{-6}$ nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [6-8].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup "matriks etkisi" adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine

benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir.

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları aşağıda belirtilmiştir [3,6-8]:

1- Eser element derişiminin tayinin yapılamayacak kadar küçük derişimde olması.

2-Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bilesen, yan bilesen ve eser elementlerin analizi.

3- Büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.

4-Ortam girişimlerini(matriks etkisini) önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır [6].

1.1.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

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

1. Makro – Mikro Ayırma: Ana bilesen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.

2.Mikro– Makro Ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bilesen çözeltide kalır.

3. Mikro – Mikro Ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser analizde ilk uygulama pek kullanılmaz. Çünkü ana bilesen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır. Zenginleştirme yöntemleriyle eser elementler girişim yapan ortam

bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir. Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi; 'Geri Kazanma Verimi'dir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

Burada;

Q_o = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimi olarak kabul edilir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır[6-8].

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

Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

C_M ve Q_M: Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve Q_T: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit ve matriks miktarı.

$F_{T/M}$: zenginleştirme faktörü [7-8].

Eser analizde zenginleştirme yöntemleri önemli fonksiyonlar üstlenmektedir.

Zenginleştirme teknikleriyle;

1. Eser element miktarının, ortam miktarına oranı artırılır.
2. Orijinal ortam bileşenleri (matriks) yerine, yeni ve tayin tekniği için uygun ortam oluşturulur.
3. Özellikle çözme işlemiyle kombine olarak kullanılan zenginleştirme işlemiyle, yeni ortamda analit homojen dağılma gösterir.
4. Kalibrasyon için gerekli standart hazırlaması kolaylaşır.

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

1. Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi

2. İstenilen eser element sayısı
3. Eser elementlerin en düşük derişim sınırları
4. Yöntemin geri kazanma değeri
5. Zenginleştirme faktörü
6. Kontaminasyon
7. Örnek büyüklüğü
8. Örnek sayısı
9. Tekniğin karmaşıklığı
10. Zenginleştirme için geçen süre
11. Fiyat ve laboratuar şartları

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır:

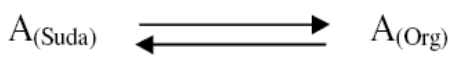
1.1.1.1. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme

Ekstraksiyon yöntemi kimyanın ayırmada kullanılan en eski yöntemlerinden biridir. Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Ya da bazen biri polar diğeri polar olmayan bir çözücü seçilir.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: Dağılma katsayısı ve dağılma oranı. Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir [4].

Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi herhangi bir organik çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:



Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir.

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}}$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köseli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar derişimler de kullanılabilir. K_d, çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir. Tabi ki burada sıcaklıkta önemli bir faktördür.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge su şekilde olur:

xA_y (suda) $\rightleftharpoons$ yA_x (org)

ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[A_x]^y_{org}}{[A_y]^x_{suda}}$$

Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişimlerinin oranı olarak tanımlanır. Görüldüğü gibi sadece derişimlerin bir birine olan oranıdır. Aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Bu yüzden bu iki terim arasındaki fark oldukça iyi anlaşılmalıdır.

Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar derişimleridir.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}}$$

Kısaca Dağılma katsayısı, türün molar derişimlerinin bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar konsantrasyonların bir oranıdır [6-7].

1.1.1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonunun temel prensipleri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzerdir. Her iki metot, çözünen türlerin iki faz arasındaki dağılımını içermektedir. Ancak, katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonundaki gibi birbirine karışmayan iki sıvı faz yerine, analitin bir sıvı (örnek ortamı) ve bir katı (adsorban) faz arasındaki dağılmasını içermektedir. Bu teknik, analitlerin çözeltiden adsorpsiyon ile bir katı adsorban üzerinde zenginleştirilmesine ve saflaştırılmasına imkân verir. Temelde bu yöntem, sıvı örneğin kartuş, reçine ya da bir disk gibi analitleri tutan bir kolondan geçirilmesi ve daha sonra tutunan analitlerin uygun bir çözücü ile geri kazanılmasını içermektedir [2].

Katı Faz Ekstraksiyonunun Temel Prensipleri

Bir katı faz ekstraksiyonu metodu daima birbirini takip eden 3 veya 4 basamaktan oluşur.

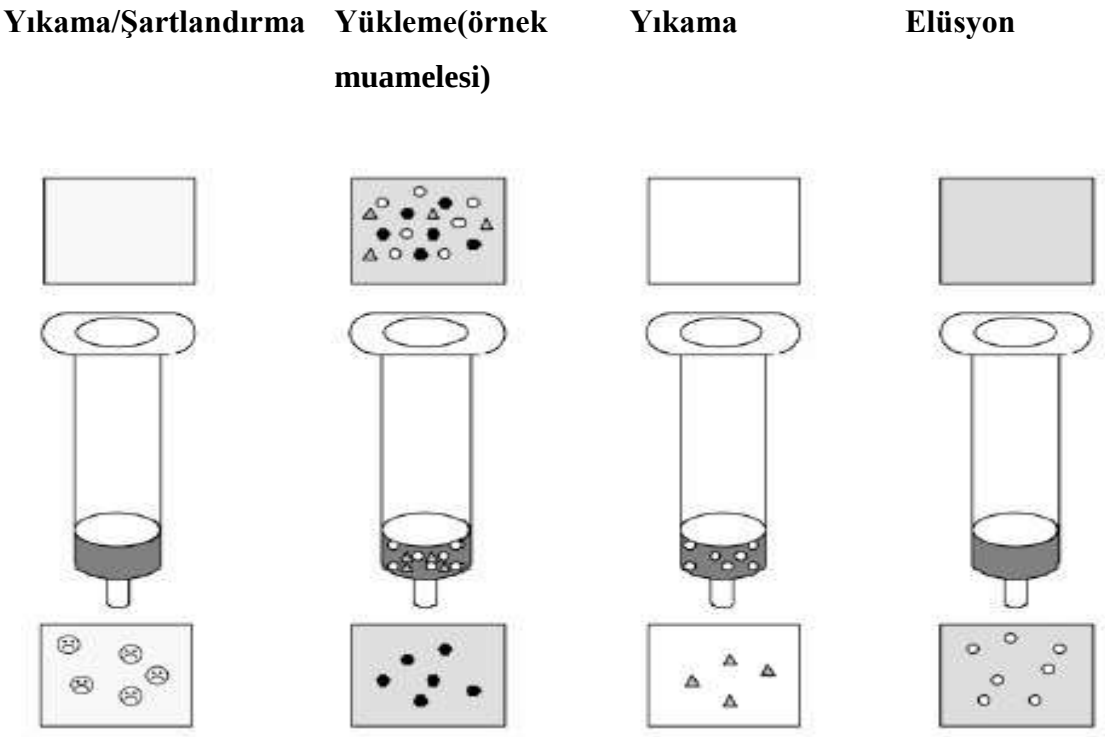
Birinci basamak, katı adsorbanın örneğin çözücüsüyle aynı olan uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmasıdır. Bu basamak çok önemlidir. Çünkü bu basamak, dolgu maddesinin ıslanmasını ve fonksiyonel grupların solvatize olmasını sağlar. Buna ilaveten, başlangıçta katı adsorban üzerinde bulunabilecek kirlilikleri uzaklaştırır. Hatta bu basamak kolon içerisinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacimlerin çözücü ile dolmasını sağlar. Şartlandırıcının seçimi çözücünün ve katı adsorbanın türüne bağlıdır. Şartlandırma ve örnek muamele basamakları arasında katı adsorbanın kurumasına izin verilmemelidir. Aksi takdirde, analitler yeterli bir şekilde tutunmaz ve düşük geri kazanmalar elde edilir. Şayet, adsorban birkaç dakikadan daha uzun süre kuru kalırsa, tekrar şartlandırılmalıdır.

İkinci basamak, katı adsorban içerisinden örneğin süzülmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak, örnek hacimleri 1 mL'den 1 L'ye kadar değişebilmektedir. Örnek, kolona yerçekimi, pompalama, vakum yardımıyla çektirilerek ya da bir otomatik sistem ile verilebilir. Örneğin adsorban içerisindeki akış hızı analitlerin yeterli tutunmasına imkân sağlayacak kadar yavaş ve aşırı süreden kaçınacak kadar yüksek olmalıdır. Bu basamak süresince, analitler katı adsorban üzerinde deriştirilir. Hatta ortam bileşenleri katı

adsorban ile tutulsa bile, bunların bir kısmı kolondan geçer, böylece örneğin kısmi saflaştırılması (ortamın ayrılması) sağlanmış olur.

Üçüncü basamak (isteğe bağlıdır), analitleri kolondan uzaklaştırmaksızın, katı adsorban üzerinde tutulmuş olan ortam bileşenlerini bertaraf etmek için katı adsorban düşük elüsyon şiddetinde uygun bir çözücü ile yıkanabilir.

Dördüncü basamak, tutunan ortam bileşenlerini almayacak uygun bir çözücü ile analitlerin elüsyonundan oluşur. Çözücü (elüent) hacmi analitlerin kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve buna ilaveten, elüent akış hızı ise yeterli elüsyonun sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanmalıdır [15].

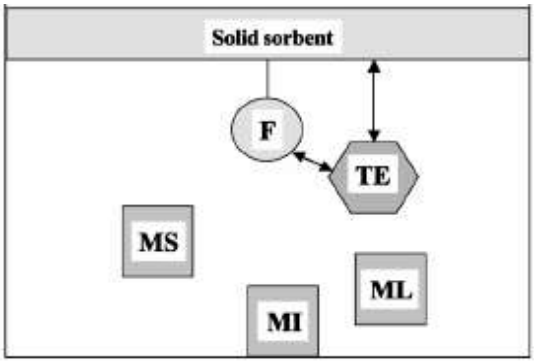


Şekil 1.1. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları.

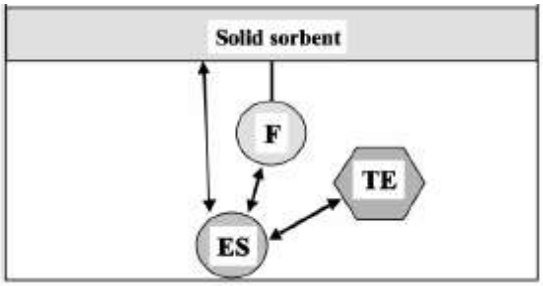
Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunması

Eser elementlerin katı adsorban üzerinde adsorpsiyonu zenginleştirme işlemi için gereklidir. (Şekil 1.2.). Tutunma mekanizması adsorbanın türüne bağlı olmakla birlikte, basit adsorpsiyon, şelat (kelat) oluşumu ya da iyon değiştirme seklinde olabilir. Hatta eser elementler için iyon çifti katı faz ekstraksiyonu bile kullanılabilir.

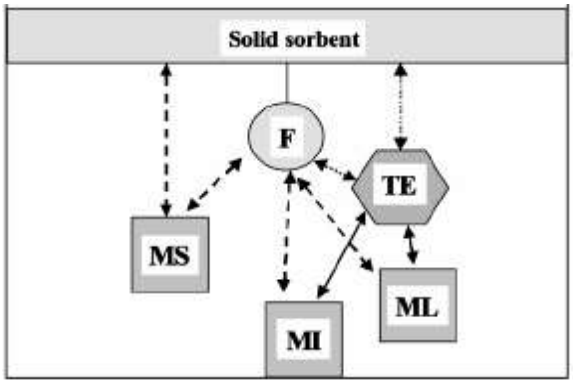
1.Tutunma



2.Elüsyon



3.Matriks Etkileri



Şekil 1.2. Katı adsorban yüzeyinde meydana gelen etkileşimler. F, fonksiyonel grup; TE, eser element; MS, matriks çözücüsü; MI, matriks iyonları; ES, elüsyon çözücüsü [9].

1.1.1.2.a) Basit Adsorpsiyon

Eser elementler, katı faz üzerinde genellikle Van Der Waals kuvvetleri ya da hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla adsorbe olmaktadır. Hidrofobik etkileşimler, katı adsorbanın non-polar olduğu durumda gerçekleşir. Bu türün en yaygın adsorban tipi oktadesil-bağlı silikadır (C18-silika). Son zamanlarda, ters polimerik fazlar ortaya çıkmıştır. Özellikle

sitiren-divinil benzen kopolimeri, analitin yapısında π-elektronları bulunduğu durumlarda ilave π-π etkileşimleri sağlar. Elüsyon, genellikle metanol ve asetonitril gibi organik çözücülerle yapılır. Ancak, pek çok eser element türü iyonik yapıda olduğu için bu tür adsorbanlar üzerinde tutunmazlar.

1.1.1.2.b) Şelat Oluşumu

Birçok fonksiyonel grup atomu eser elementler ile şelat oluşturmaya elverişlidir. Azot (N, aminler, azo grupları, amitler, nitriller gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.), Oksijen (O, karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil, fosforil gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.) ve sülfür (S, tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterler gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.) en sıklıkla kullanılan atomlardır. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın eser elementlere seçimliliği hakkında fikir verir. Genel olarak, verilen bir ligand için, O içeren gruplarda, Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları ile Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; N ve S içeren gruplarda ise, geçiş metali iyonları ile Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları yarışma içerisindedir. Alkali ve toprak alkali metal iyonları ile Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları arasındaki yarışma nispeten zayıftır.

Şelat yapıcı reaktifler, eser elementlerle şelat (kelat) oluşturmak üzere doğrudan örneğe ilave edilebilir. Oluşan metal şelatları uygun bir adsorban üzerinde daha iyi tutunur. Bir diğer alternatif ise fonksiyonel şelat yapıcı grubun adsorban içerisine katılmasıdır. Bu amaçla aşağıdaki üç farklı metot kullanılabilir;

1. Şelat yapıcının fonksiyonel gruplarını içeren yeni bir adsorbanın sentezlenmesi (yeni adsorban sentezi).

2. Şelat yapıcının adsorban üzerine kimyasal olarak bağlanması (immobilizasyon).

3. Şelat yapıcının adsorban üzerine fiziksel olarak bağlanması (impregnasyon).

Pratikte, kullanımı en basit olanı üçüncü metottur. Fakat bu metodun en büyük dezavantajı, örnek muamelesi ve elüsyon süresince şelat yapıcının adsorban üzerinden zamanla ayrılması ve bunun sonucunda impregne adsorbanın kullanım ömrünün azalmasıdır [15].

1.1.1.2.c) İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği eser element zenginleştirilmesinde çok geniş uygulama alanı bulan bir yöntemdir. İyon değiştirme yöntemi pratikte üç şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi çözelti ve iyon değiştiricinin aynı kapta etkileştirildiği çalkalama tekniğidir. İkincisi örnek çözeltisinin iyon değiştirici kâğıt veya membran filtreden geçirilerek eser elementlerin tutulduğu filtrasyon tekniğidir. Üçüncü teknik ise uygulamada en çok kullanılan ve iyon değiştirme yöntemi denince ilk akla gelen kolon tekniğidir. Çalkalama tekniğinde eser element iyonunun bulunduğu çözelti, reçine ile çalkalanır. Belli bir süre dağılma dengesinin kurulması beklenir. Süzme ile reçine çözeltiden ayrılır. Reçine uygun çözeltilerle etkileştirilip eser elementler çözelti teknikleri ile tayin edilebileceği gibi, direkt katı analiz teknikleriyle de tayin edilebilir. Filtrasyon tekniğinde, örnek çözelti iyon değiştirici kâğıt veya membran filtren geçirilir. Filtre doğrudan veya bozundurularak eser elementler tayin edilir.

Kolon tekniğinde, iyon değiştirici reçine ile dolgulu kolondan eser elementleri içeren büyük hacimli çözeltiler geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [8].

1.1.1.3. Uçurma ile Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Aynı zamanda eğer uçurma yapılacak örnek bir sıvı ise ve örnek hacmi yüksek değerlerde ise bu teknik kullanışlı değildir. Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir [12].

1.1.1.4.Birlikte Çöktürme

Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsetme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 ppm (1mg/L)'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktardaki çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır [7-12] .

1.1.1.5.Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır[13].

1.1.1.6.Adsorpsiyon İle Zenginleştirme

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artısı

durumuna pozitif adsorpsiyon, azalısı durumuna da negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin basında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller ve plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir [15,16].

1.1.1.7. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın basında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir. Günümüzde ise özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, ayırma çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır. Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süper kritik akışkanı olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler seklinde ayrılırlar[17].

1.1.1.8. Kolon Kromotografisi İle Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kolon kromotografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir

kaba elüe edilir. Eluat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur [18].

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir:

1.1.1.8.a) Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay reçineler de olabilir [19]. Eser elementin tutunması için ise reçinenin yüzey alanı önemli bir yer tutmaktadır.

1.1.1.8.b) İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur [20-22]. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

1.1.1.8.c)İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon işlemi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmis olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır [23-25].

1.1.1.8.d) İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginlestirme

Bu yöntemde ise polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbanı oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüentle isleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir. Böylece adsorban

üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür [26-29].

1.1.2 Şelat Yapıcı Reçine Kullanılarak Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Somsupang ve ark. polistiren-divinilbenzen şelat yapıcı reçine kullanarak sulu ortamlardaki Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) toksik metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmiştir [30].

Narin ve ark. SP 70 şelat yapıcı reçineye α-benzoin oksim immobilize ederek, doğal örneklerdeki Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Cr(III) iyonlarını zenginleştirme yöntemi geliştirerek FAAS ile tayinini gerçekleştirmiştir [31].

Stephane ve ark. şelamin şelat yapıcı reçine kullanarak deniz suyunda Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) eser metalleri ayırma ve zenginleştirme metodu geliştirerek tayin etmişlerdir [32].

Amarildo ve ark. kompleks yapıcı 8-hidroksikinolin kullanılarak immobilize edilen şelat yapıcı reçine üzerinde bakır ve kadmiyumu on-line olarak zenginleştirmişlerdir [33].

Rupal ve Surakha, klorometillenmiş poly(vinilpiridin) ve ditizon arasında gerçekleşen reaksiyonla elde edilen şelat yapıcı reçineyi kullanarak palladyum(II), platinyum(IV) ve altın(III) iyonlarını zenginleştirerek FAAS de tayin etmişlerdir [34].

Tokalıoğlu ve ark. su örneklerindeki eser düzeydeki Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) and Fe(III) iyonlarının poli[N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-ko-divinilbenzen] şelat yapıcı reçine kullanarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [35].

Jain ve ark. klorometillenmiş reçine ve kaliksaren-o vanilinsemikarbozon arasında gerçekleşen reaksiyonla elde edilen şelat yapıcı reçine kullanarak, U(VI) ve Th(IV) sulu çözeltilerde zenginleştirmişler ve GFAAS de tayin etmişlerdir [36].

Tokalıoğlu ve ark. poli(2-tiozilmetaakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-matil-1-propan sülfonik asit şelat yapıcı reçine kullanarak sularda, biyolojik ve gıda örneklerindeki çinkoyu online olarak zenginleştirmiş ve FAAS de tayin etmişlerdir[37].

Turan ve ark, poli(2-tiazolmetaakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit şelat yapıcı reçine kullanarak katı faz ekstraksiyon çalışmasında çeşitli su, sediment ve çay örneklerindeki eser düzeydeki metal iyonlarını zenginleştirmiş ve FAAS de tayin etmişlerdir [38].

Hyoe ve ark, şelat yapıcı reçine kullanarak deniz suyunda bulunan ^{232}Th zenginleştirdikten sonra ICP-MS de tayin etmişlerdir [39].

1.2.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. İlk aletsel ve analitik uygulamaları 1950'lerden sonra başlayan AAS, günümüzde pek çok elementin kantitatif tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. 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. [40-42]

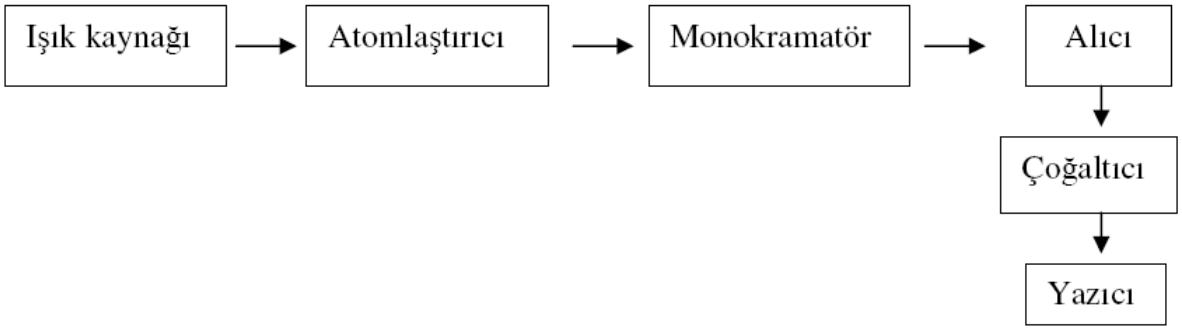
Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, Beer–Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin I_0, ortamdan çıkan ışıma şiddetine I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Beer – Lambert yasası ile $A = \varepsilon bc = \log (Io/ I)$ şeklindedir [43].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki molekül şekli ile ilgilenmez. Örneğin, bir su örneğindeki toplam sodyum tayininde bu

sodyumun hangi molekül şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem çok duyarlıdır. Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir [44-45].

1.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri, hem eser hem de yüksek derişimlerdeki metalik elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılan evrensel bir analitik metottur. Bu metodun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiyon spektrometresi denir. Sekil 1.3'de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur [46-47].



Şekil 1.3 AAS'nin blok şeması.

Düzeneğin ilkesi diğer spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır [8].

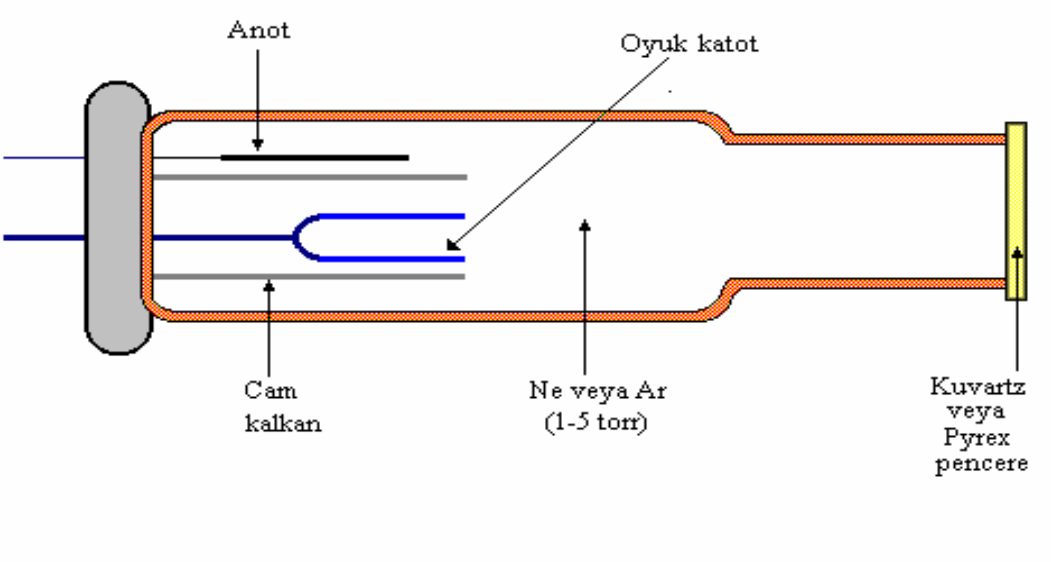
1.4.Işın Kaynakları

Atomlar farklı dalga boylarında ışık absorplarlar. Bu dar ışık absorpsiyonunu maksimum duyarlılıkla ölçmek için atomların absorplayabileceği spesifik dalga

boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışık kaynağı kullanılması gerekir. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyonu az spektral girişimli çok spesifik bir analitik teknik haline getirir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambası (HCL) ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL) [47].

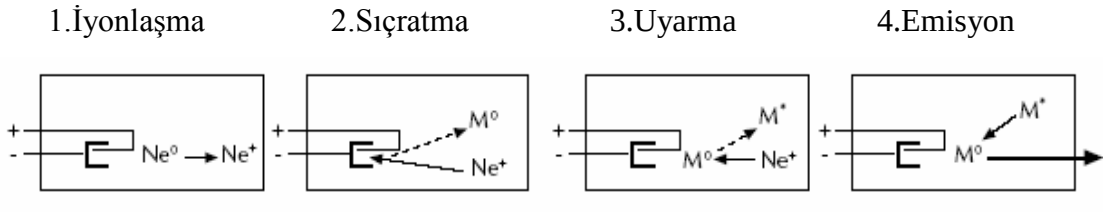
1.4.1.Oyuk Katod Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir (Sekil 1.4). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Şekil 1.4. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambasının emisyon süreci Şekil 3.3'te resimlerle açıklanmaktadır. Anot ile katot arasına bir elektriksel potansiyel (~300 V) uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü inert gaz iyonları ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir[9].



Şekil 1.5. Oyuk katot lambasının emisyon süreci, Ne^0 temel düzeydeki neon atomu, Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu, M^0 temel düzeydeki metal atomu, M* uyarılmış düzeydeki metal iyonu.

Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ısınları absorbe ederler ve ısın demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırırlar [44].

1.4.2. Çok Elementli Lambalar

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

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır [48-49].

1.4.3. Yüksek Işımalı Lambalar

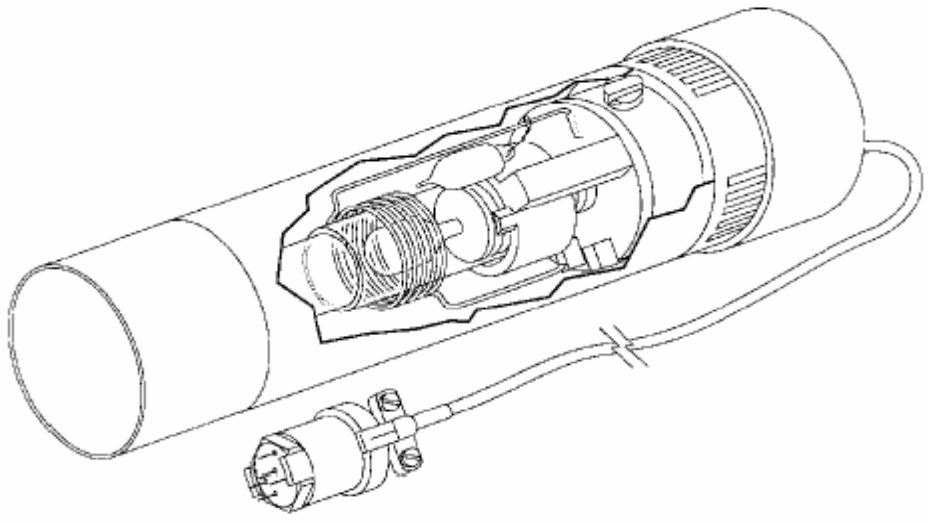
Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [11].

1.4.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar [1].

1.4.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarındandır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarts bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [50].



Şekil 1.6. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL).

1.5.Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılardır [51].

1.5.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı baslığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis seklinde verilir [12].

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aeresol oluşur. Aeresol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [49,51-52].

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 3.1'de verilmiştir. Bakır, kursun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek

sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır. 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.

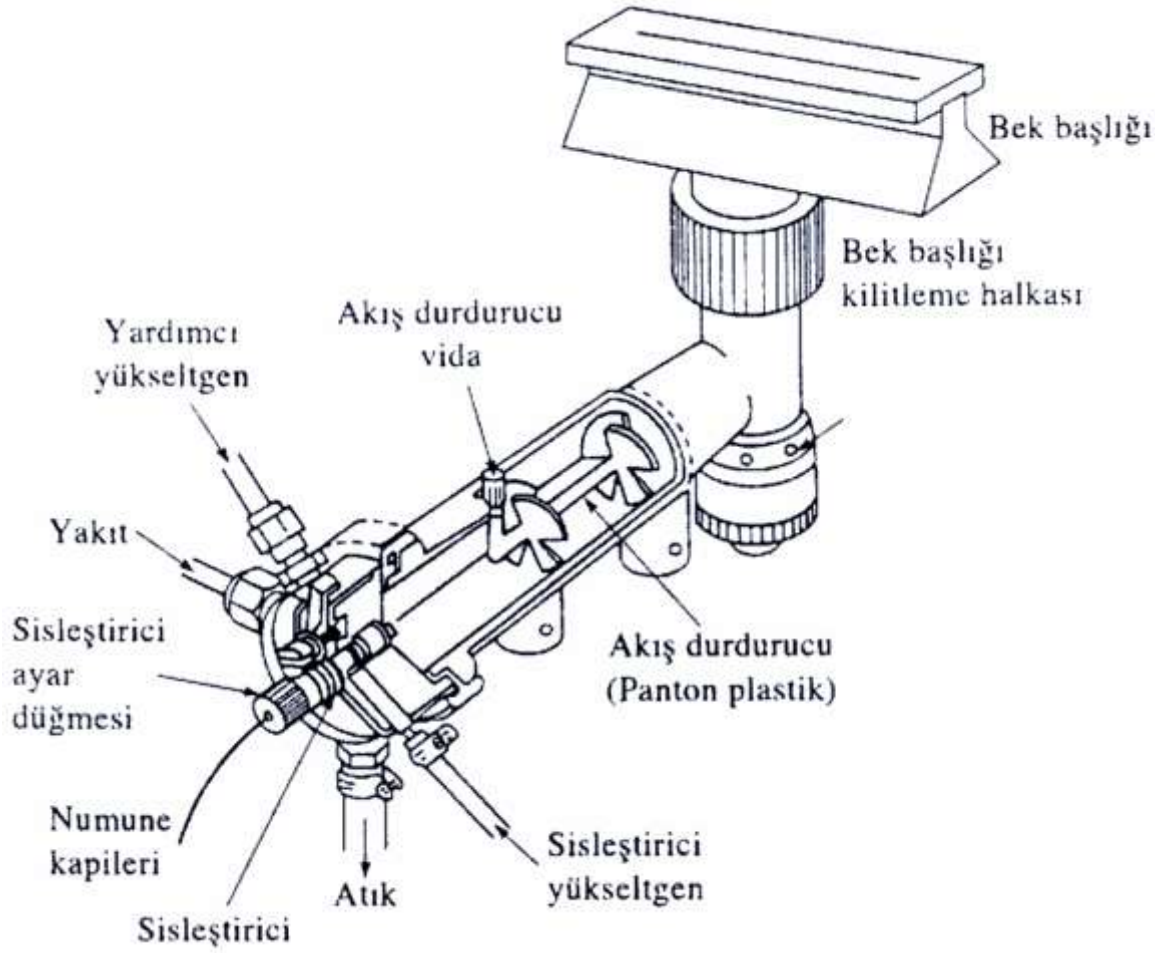
Tablo 1.1. AAS'de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri

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

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 3.5'de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirici kullanılan, tipik ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.

Laminar akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları

çok düşürülürse, alevin içe çekmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Laminar akışlı bekler, bu tehlikeye



Şekil 1.7. Bir laminar akışlı bek [42].

1.5.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. [44-48]

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

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

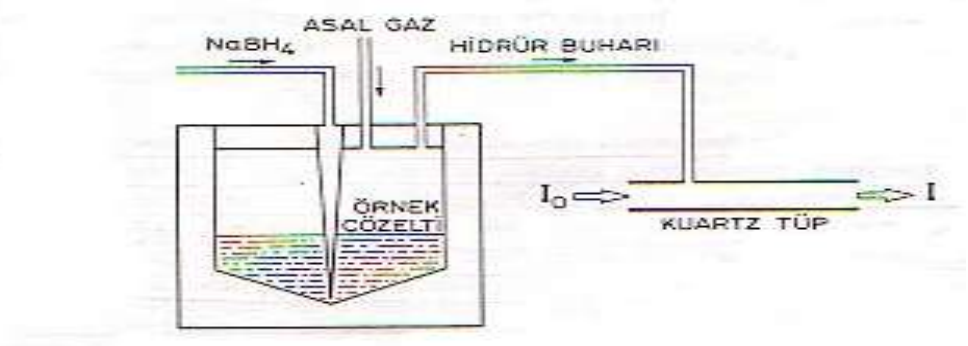
1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [29].

1.5.3. Özel atomlaştırma teknikleri

Halen, atomik absorpsiyon tekniklerinde en yaygın numune verilme teknikleri, alevler ve elektrotermal atomlaştırıcılardır. Fakat başka atomlaştırma yöntemleri de vardır.

1.5.3.a.Hidrür Yöntemi

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda sodyumborhidrür ($NaBH_4$) ile oluşturdukları uçucu hidrürlerden yararlanılarak, bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır; birincisi, analit örnek matriksinden uzaklaştırılır ki, bu birçok girişimi önler. İkincisi, gözlenebilme sınırı grafit fırınla elde edilenden daha düşüktür.



Şekil 1.8. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek [51]

1.5.3.b.Soğuk Buhar Yöntemi

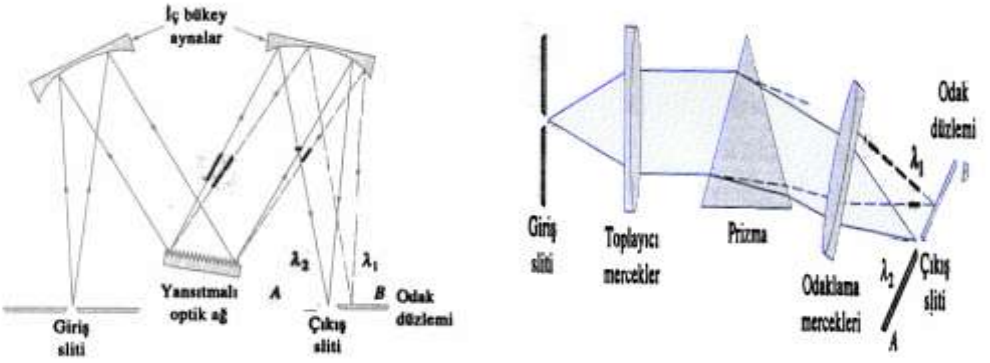
Civanın buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi en önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözeltide bulunan Hg^{2+} asitli ortamda $SnCl_2$ veya $NaBH_4$ çözeltisi ile elementel cıvaya dönüşür ve oluşan elementel cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını temin için grafit fırın veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda özel kuvarz hücreler kullanılmaktadır. Bu yöntemle 1 μg/L miktarındaki civayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matriks engellemelerinin de önüne geçilmiş olur [51].

1.6. Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır [51]. Fakat en çok prizmalı monokromatörler kullanılır.

1.6.1 Prizmalı Monokromatörler

Prizmalar ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ısınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir.



(a) (b)

Şekil 1.9.a) Optik ağlı monokromatör, b) Bunsen prizmalı monokromatör

Şekil 1.9'da, prizma tasarımlarında en fazla kullanılan iki tipi gösterilmektedir.

Birincisi, tek bir blok malzemeden yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli prizmanın Şekil 1.9.a'da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi sağ-elli kuvars olarak imal edilirken diğerleri sol-elli olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ısının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil 1.9.b'de, 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsen monokromatörünü göstermektedir [8].

1.7. Dedektör

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere dedektör denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak baslıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ısıya duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir [1].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır.

Fotoçoğaltıcılarda, çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise selenyum katot kullanılır. Foto alıcılar yardımı ile elde edilen elektrik sinyalleri dijital analog ya da bir yazıcıdan absorbans olarak kaydedilir. Gerekirse, bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarakta okunabilir [9].

1.8. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.8.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük birim absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [52-55].

1.8.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve uygulamada çok sayıda analizin tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır [30].

1.8.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Yapılan analizlerde sonuçlar birbirine ne kadar yakınsa ölçümleri kesinliği o kadar yüksektir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır [56].

1.8.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve bir seri kör çözelti hazırlanarak bulunur. $X + 3s_{kör}$ formülü ile bulunan derişimdir. $s_{kör}$ kör çözeltinin standart sapmasıdır, X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır. [57].

1.8.5. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır GS değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir RSD değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim gereklidir [57].

1.8.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim-sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Standart ekleme, multi element analizinde eser, minör, majör elementlerin aynı anda tayini gibi faktörler, doğrusal bölgenin belirlenmesinde zorunluluk gerektirmektedir. Ayrıca bu bölge en duyar

bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık bağıl standart sapmanın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir [57,58].

1.9. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS'de okunan absorbans değerleri çizgi spektrumuna girer. Çizgi kalınlığı 0,05 Å kadardır. AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır [45].

1.9.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafikte o değere karşılık gelen derişim değeri analiz edilen elementin derişimidir. [45].

1.9.2. Standart Ekleme Yöntemi

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

Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyenin derişimini verir [45].

1.10. AAS'de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi seklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å'dir. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle,10^{-4} Å'den daha geniştir (0.02 - 0.05 Å) [45].

Doppler Etkisi: Atomların çok hızlı hareketleriyle ortaya çıkar. Monokromatöre (alıcıya) doğru ilerleyen atomlar düşük dalga boylarında, uzaklaşanlar ise yüksek dalga boylarında ışın yaymaları nedeniyle ortaya çıkar. Sesteki olayın benzeridir. Bu küçük dalga boyu kaymaları hattı genişletir. Doppler genişlemesi, absorpsiyonda da vardır. Gelen ışına doğru hareket eden atomlar, uzaklaşanlara göre daha uzun dalga boyunda ışın absorplarlar [45].

Basınç Etkisi: Sıcaklığın etkisi ile basınç artar ve basınç çarpışmayı arttırır. Çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi) [45].

1.11. AAS'de Sıcaklık Etkisi

Temel enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_0) ile uyarılmış enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_j) arasındaki dağılım Boltzman dağılımı ile verilir. Bu,

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$$

şeklinde ifade edilir. Burada k, Boltzman sabiti (1.38 x 10^{-16} erg/derece), T mutlak sıcaklık (K), ΔE iki düzey arasındaki enerji farkı, Pj ve P_0 ise istatistiksel ağırlıklar olup her bir kuantum düzeyindeki eşit enerjiye sahip hallerin sayısıdır. Uyarılmış hallerin sayısı ne kadar büyükse, emisyon şiddetleri çok büyük olur. Boltzman eşitliğine göre, sıcaklık arttıkça, N_j'nin değeri de büyür. Sıcaklık arttıkça uyarılmış atom sayısı artar ve dolayısıyla emisyon şiddeti artar. Bu yüzden sıcaklık kontrolü önemlidir.

Absorpsiyon ve floresans tekniklerinde, sıcaklık daha az önemlidir. Çünkü bu tekniklerde uyarılmış atomların değil, temel düzeydeki atomların sayısı önemlidir [59].

1.12. AAS'de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder. [44,59]

1.12.1. Kimyasal Girişimler

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

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

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

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez [29].

Yada ortama serbest bırakıcı reaktifler veya koruyucu reaktifler ilave edilerek bir nevi maskeleme işlemi yapılabilir.

1.12.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler [45].

1.12.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbansdan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir

yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,

$$Me \leftrightarrows Me^{+} + e^{-}$$

dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

1.12.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [52].

1.12.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde baslıca 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 girişimleri özel tekniklerle önlenir [58, 59].

1.13. Zemin Düzeltme Teknikleri

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

1.13.1. Çift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm oyuk katot lambasından (OKL) gelen analit hattında yapılır. Ikinci 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.

1.13.2. Sürekli Isın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ısın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardı ardına yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D2 (döteryum), bir de D2+OKL ışınını devreye sokmaktadır.

1.13.3. Zeeman Yöntemi

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π- hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ_+ ve σ_- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π'den ~ 0,01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne çopır yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π-bileşeni, bir σ-bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. π-bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ- bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.

1.13.4. Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltilirse (aşırı) pik yarılır ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. İlk iki yöntem yaygın olarak kullanılmakta olup, son yöntem yeni ticari aletlerde kullanılmaya başlandı. Çift hat yöntemi, sınırlı kullanıma sahiptir [59].

2. BÖLÜM
MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada eser düzeyde Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için bir ayırma zenginleştirme yöntemi geliştirildi. 2-tiazolmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonikasit reçinesi dolgulu mini kolonda yapılan zenginleştirme sonrası Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} derişimleri FAAS ile belirlendi.

2.1.Gereç

2.1.1.Kullanılan Aletler

2.1.1.1.Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada Ni^{2+},Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayininde Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Hava/asetilen alevi ile çalışıldı. Tayinler kalibrasyon doğrusu yöntemi ile yapıldı. Çalışma parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	**Dalga Boyu (nm)**	**Yarık Genişliği (nm)**	**Lamba Akımı (Amper)**	**Alev Gazları**	
				Hava (L dk^{-1})	**Asetilen (L dk^{-1})**
Ni	232.0	0.2	30	17	2
Pb	283.3	0.7	15	17	2
Cd	228.8	0.7	8	17	2
Co	240.7	0.2	30	17	2
Mn	279.5	0.2	20	17	2

2.1.1.2. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için WTW pH 315i marka dijital pH metre kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları

1 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L^{-1} olan %65 (w/w)'lik HNO_3'ten 6,9 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
2 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L^{-1} olan %65 (w/w)'lik HNO_3'ten 13,8 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
2.5 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L^{-1} olan %65 (w/w)'lik HNO_3'ten 17,3 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
3 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L^{-1} olan %65 (w/w)'lik HNO_3'ten 20,7 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg L^{-1} olan %37 (w/w)'lik HCl'den 8,3 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.
2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg L^{-1} olan %37 (w/w)'lik HCl'den 16,6 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.
3 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg L^{-1} olan %37 (w/w)'lik HCl'den 24,9 mL alınıp 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.
1 M NaOH çözeltisi: 4 g katı NaOH tartılıp, az miktar suda çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
pH 1–2 tamponu: 250 mL 0,2 M KCl üzerine 0,2 M HCl'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.
pH 3-6 tamponu: 250 mL 1 M CH_3COOH üzerine 1 M NaOH'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.
pH 7 tamponu: 1.244 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 1.067 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
pH 8 tamponu 250 mL 1 M NH_3 üzerine 1 M HCl 'den gerekli hacimde ilave edildi ve saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.
100 µg/mL'lik Ni^{2+}, Co^{2+} ara stok çözeltileri:1000 µg/mL derişimindeki Ni^{2+}, Co^{2+} ve Mn^{2+} stok çözeltilerinden 2500 µL alınıp 1 M HNO_3 ile 25 mL'ye tamamlandı.
200 µg/mL'lik Pb2+ ara stok çözeltisi: 1000 µg/mL derişimindeki Pb^{2+} stok çözeltisinden 5000 µL alınıp 1 M HNO_3 ile 25 mL'ye tamamlandı.

100 µg/mL'lik Cd^{2+} ve Mn^{2+} ara stok çözeltisi: 1000 µg/mL derişimindeki Cd^{2+} ve Mn^{2+} stok çözeltisinden 2500 µL alınıp 1 M HNO_3 ile 25 mL'ye tamamlandı.

50.000 mg L^{-1} Na^+ stok çözeltisi: 12,72 g NaCl tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50.000 mg L^{-1} NO_3^- stok çözeltisi: 3.43 g $NaNO_3^-$ tartılıp saf suda çözülerek 50 mL'ye tamamlandı.

50.000 mg L^{-1} K^+ stok çözeltisi: 12,95 g KNO_3 tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50.000 mg L^{-1} Ca^{2+} stok çözeltisi: 30,12 g $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

50.000 mg L^{-1} Mg^{2+} stok çözeltisi: 30,83 g $Mg(NO_3)_2$ tartılıp saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

5000 mg L^{-1}'lik Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} ara stok çözeltileri: 50.000 mg L^{-1} derişimindeki Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} stok çözeltilerinden 5 mL alınıp 50 mL'ye saf su ile tamamlandı.

1000 mg L^{-1}'lik Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} ara stok çözeltileri: 50.000 mg L^{-1} derişimindeki Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} stok çözeltilerinden 1 mL alınıp 50 mL'ye saf su ile tamamlandı.

250 mg L^{-1}'lik SO_4^{2-} ara stok çözeltisi: 50.000 mg L^{-1} derişimindeki SO_4^{2-} stok çözeltisinden 250 µL alınıp, 50 mL'ye saf su ile tamamlandı.

50.000 mg L^{-1}'lik SO_4^{2-} çözeltisi: 7,4 g Na_2SO_4 tartılıp 100 mL'ye tamamlandı.

2.1.3. Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Kullanılan laboratuar malzemelerinden kaynaklanabilecek kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla temizleme işlemi yapıldı. Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkanıp sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra saf su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar derişik HNO_3'de bir gece bekletilip, damıtık su ile yıkandı, kurutuldu.

2.2. Yöntem

2.2.1.TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS Şelat Yapıcı Reçine ile Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

0.60g TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi ile dolgulu kolon kullanarak eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için saf su, tampon ve çalışılan metal iyonlarından oluşan model çözeltiler kullanıldı. Ni^{2+} ve Co^{2+} 20 µg, Pb^{2+} 60 µg, Cd^{2+} ve Mn^{2+} 10 µg olacak şekilde 25 mL'lik model çözeltiye ilave edildi. Çözeltinin pH'sı, asetik asit/asetat tampon çözeltisi kullanarak pH 5'e ayarlandı. Kolon, önce pH 5 tamponu ile şartlandırıldı ve ardından model çözeltiler 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Reçine üzerinde tutunan Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 10 mL 1 M HNO_3 çözeltisi ile elüe edildi. Elüattaki Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} derişimi FAAS ile belirlendi.

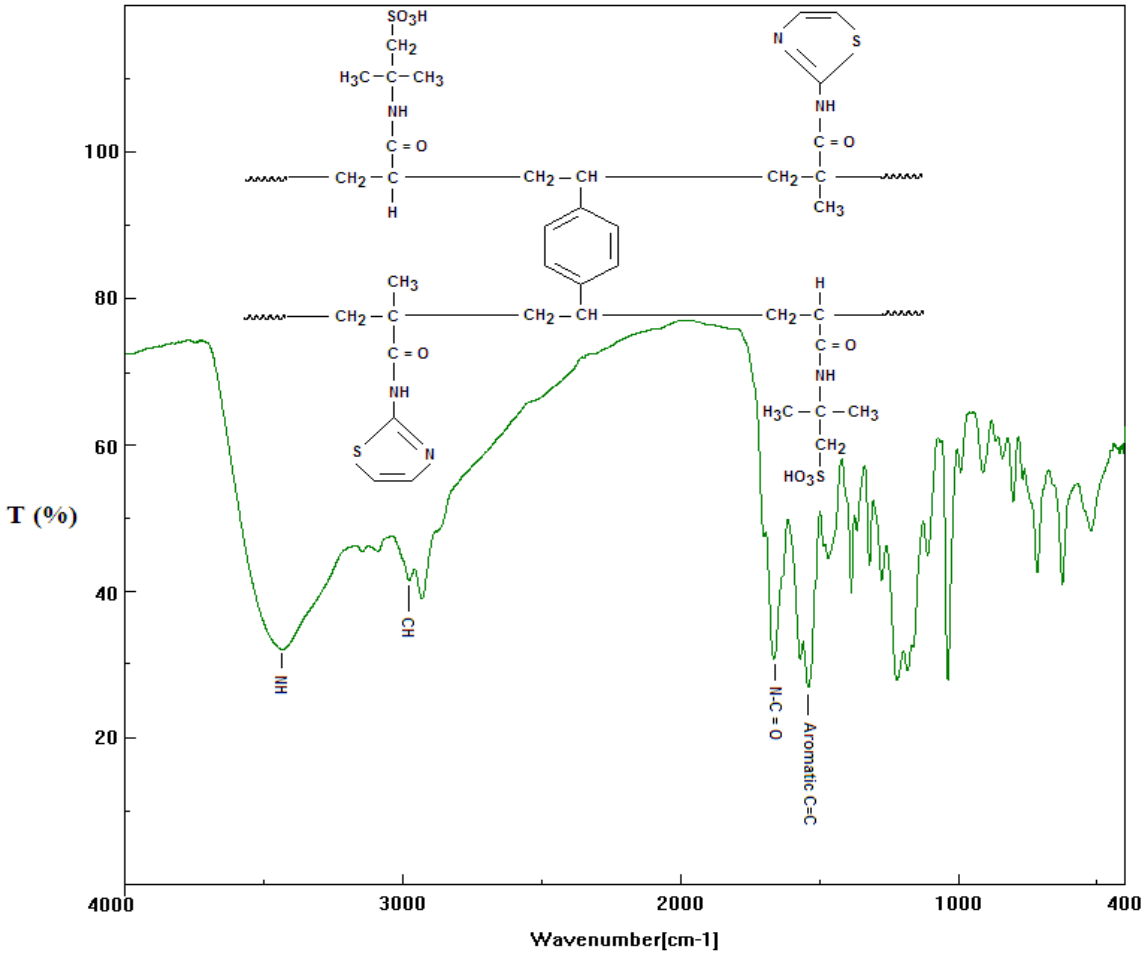
3. BÖLÜM
DENEYSEL BULGULAR

3.1.Şelat Yapıcı Reçinenin Sentezi ve Karakterizasyonu

Poli 2-tiazolmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS) reçinesinin sentezi Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, dimetilformamit çözeltisi içinde bir radikal başlatıcı ile gerçekleştirilmiştir. İki uygun monomer, TMAAm (1.0 g, 6 mmol) ve AMPS (0.41 g, 2.0 mmol), çapraz bağlayıcı reaktif, DVB(0.26 g, 2.0 mmol) ve başlatıcı 2,2'-azobisizobütironitril, AIBN (0.018 g, 0.1 mmol) polimerizasyon balonuna ilave edildi. Çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve reaksiyon karışımı, bir yağ banyosu içinde 70 ± 1ºC 'de 3 saat ısıtıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve yavaşça süzüldü. Dietil eter ile yıkandı ve sabit bir ağırlık elde edilinceye kadar 50 ºC 'de vakum altında kurutuldu. Monomerin polimere dönüşümü gravimetrik olarak belirlendi (% 80 verim).

FTIR spectrumu (KBR pellet), cm^{-1}: 3430 (υ_{NH}), 3050 (υ_{CH} tiazol halkasına ait), 2980, 2940 and 2860 ($\upsilon_{a\ C-H}$ ve $\upsilon_{s\ C-H}$ in CH_3 and CH_2), 1680 ($\upsilon_{N-C=O}$), 1430 (υ_{C-N} -N-C=O için), 1600, 1510, 1480 ($\upsilon_{C=C}$ tiazol halkasına ait), 1380, 1358 (υ_a ve υ_s CH_3), 1040 (υ_{SO}), 800, 570 (υ_{CH} ve $\upsilon_{C=C}$ DVB'nin aromatik halkasına ait düzlem dışı eğilme titreşimleri). Şelat yapıcı reçinenin yapısı ve FTIR spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Poli (TMAAm-ko-DVB-co-AMPS) reçinesinin elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir: (%) Bulunan: C,56.88, H,6.20, O,15.80; N,8.30, S,12.82; (%) Hesaplanan: C,57.03, H,6.14, O,15.84, N,8.32; S,12.67. Sonuçlar deneysel ve teorik değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir



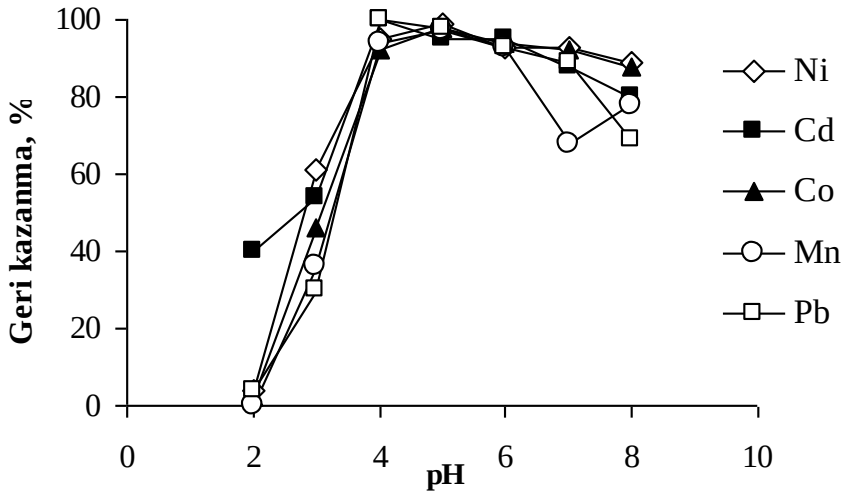
Şekil 3.1. Şelat yapıcı reçinenin yapısı ve FTIR spektrumu

3.2.Yöntemin Optimizasyonu

3.2.1. pH Etkisi

Ni^{2+},Co^{2+}, Cd^{2+},Mn^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi ile dolgulu kolon ile zenginleştirilmesinde çözelti pH'sının etkisi incelendi. Çözeltinin pH'sı 2–8 aralığında uygun tampon çözelti kullanılarak ayarlandı. Kolon, örnek çözeltisi geçirilmeden önce çalışılan pH'nın tamponu ile şartlandırıldı. Çözeltiler 2 mL dk^{-1} akış hızında kolondan geçirildi. Model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra 10 mL, 1 M HNO_3 ile 2 mL dk^{-1} akış hızında elüe edildi. Her bir pH'da üç paralel örnek ve iki paralel kör çalışması yapıldı. Elüattaki Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} derişimleri FAAS kullanarak belirlendi. Sekil 3.2.'de Ni^{2+} , Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} nin geri kazanma değerlerine pH'nın etkisini gösterilmektedir.

% geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. pH 4-6 arasında bütün elementler kantitatif (%R ≥95) olarak geri kazanıldı. Optimum çalışma pH'sı olarak pH 5 seçildi.



Şekil 3.2. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonunun geri kazanılmasına pH'nın etkisi (n = 3).

3.2.2. Elüent Cinsinin ve Hacminin Etkisi

Kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla, pH'sı 5 olan 25 mL hacmindeki model çözeltiler kolondan geçirildi. 10 mL 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Reçine üzerine adsorbe olan metal iyonlarının elüe edilmesi için elüent olarak farklı hacimlerde ve derişimlerde asit çözeltileri kullanıldı. Elüent olarak 1 M HCl, 2 M HCl, 3 M HCl, 1 M HNO_3, 2 M HNO_3, ve 3 M HNO_3 çözeltileri ile çalışıldı.

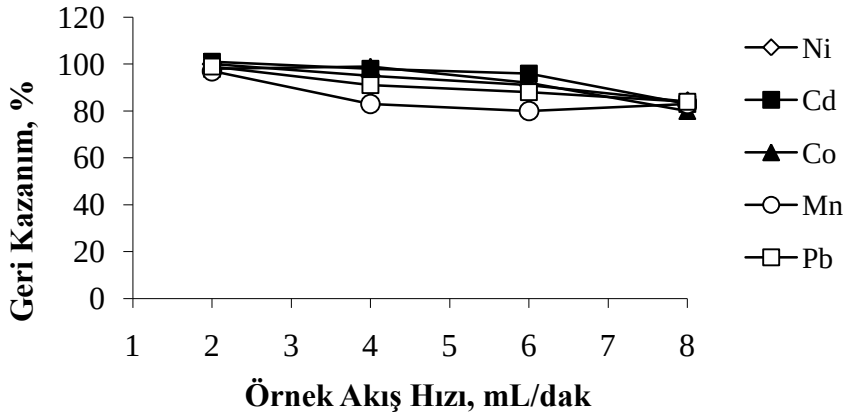
Kantitatif geri kazanma değerleri bütün elementler için 1M, 2M ve 3M HNO_3 çözeltilerinde elde edildi ancak daha sonraki çalışmalarda düşük asit derişimi ve hacminden dolayı 10 mL 1 M HNO_3 optimum elüent cinsi ve hacmi olarak belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Elüent cinsinin ve hacminin geri kazanma verimine etkisi (n = 3)

Elüent	Elüent Hacmi, mL	Geri Kazanım ± s (%)				
		Ni(II)	Cd(II)	Co(II)	Mn(II)	Pb(II)
1.0 M HNO_3	5	86 ± 1	94 ± 0	82 ± 0	72 ± 0	57 ± 0
1.0 M HNO_3	10	100 ± 1	101 ± 2	98 ± 2	97 ± 2	101 ± 1
2.0 M HNO_3	10	99 ± 0	95 ± 1	98 ± 0	97 ± 0	98 ± 1
3.0 M HNO_3	10	102 ± 2	97 ± 1	100 ± 1	95 ± 1	101 ± 2
1.0 M HCl	10	97 ± 3	36 ± 0	98 ± 1	74 ± 1	74 ± 2
2.0 M HCl	10	93 ± 3	47 ± 1	91 ± 2	86 ± 1	84 ± 3
3.0 M HCl	10	94 ± 3	40 ± 1	93 ± 1	97 ± 1	96 ± 1

3.2.3. Örnek Akış Hızının Etkisi

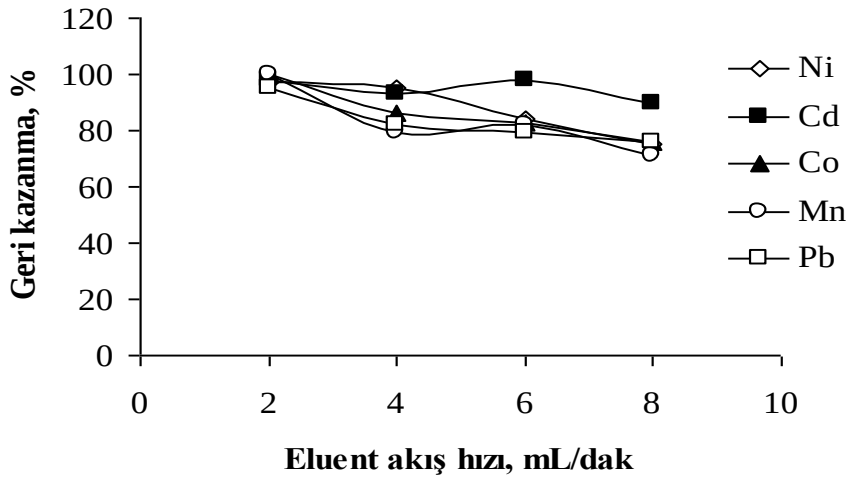
Çözelti içerisindeki Ni^{2+} , Co^{2+} ,Cd^{2+} ,Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi ile doldurulmuş kolon üzerinden geçirilerek tutunurlar. Örnek akış hızı Ni^{2+} , Co^{2+} ,Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ve aynı zamanda aşırı süre kaybından kaçınacak kadar hızlı olmalıdır. Bu amaçla pH 5'e ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 2, 4, 6 ve 8 mL olacak şekilde kolondan geçirildi. Kolonda tutunan. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 10 mL 1 M HNO_3 ile elüe edildi. Optimum akış hızı 2 mL dk^{-1} olarak belirlendi. Bu akış hızında Ni^{2+} , Co^{2+} ,Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları kantitatif olarak geri kazanıldı. Sonuçlar Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Örnek akış hızının geri kazanma verimine etkisi (n = 3)

3.2.4. Elüent Akış Hızının Etkisi

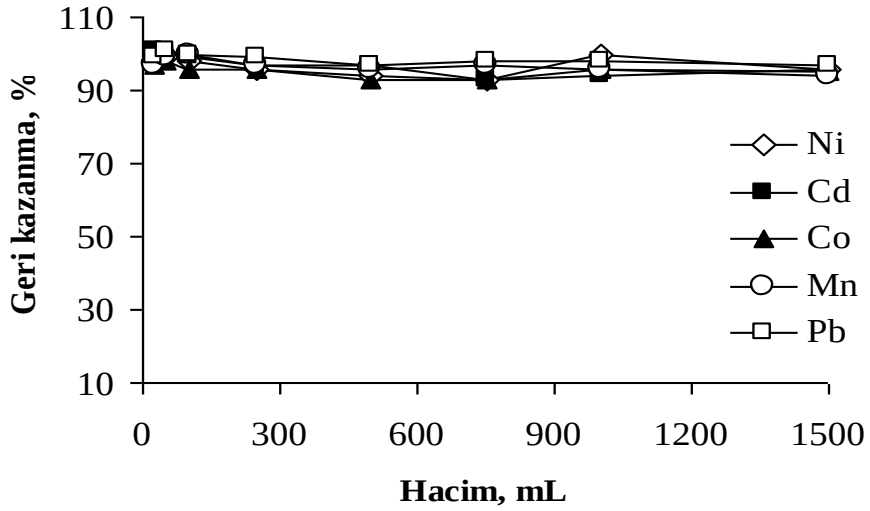
pH 5'e ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 2 mL olacak şekilde kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 10 mL 1 mol L^{-1} HNO_3 ile, akış hızı dakikada 2, 4, 6 ve 8 mL olacak şekilde ayarlandı. Optimum elüent akış hızı 2 mL dk^{-1} olarak belirlendi ve Ni^{2+}, Co^{2+},Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları kantitatif olarak geri kazanıldı. Sonuçlar Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Elüent akış hızının geri kazanma verimine etkisi (n = 3)

3.2.5. Örnek Hacminin Etkisi

Optimize edilen şartlarda 50 ile 1500 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin elementlerin geri kazanma verimine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi Ni^{2+}, Co^{2+},Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için 1500 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanmalar elde edildi. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}ve Pb^{2+} için zenginleştirme faktörü 150 olarak bulundu. Geri kazanma değerleri Şekil 3.5'te verilmektedir.

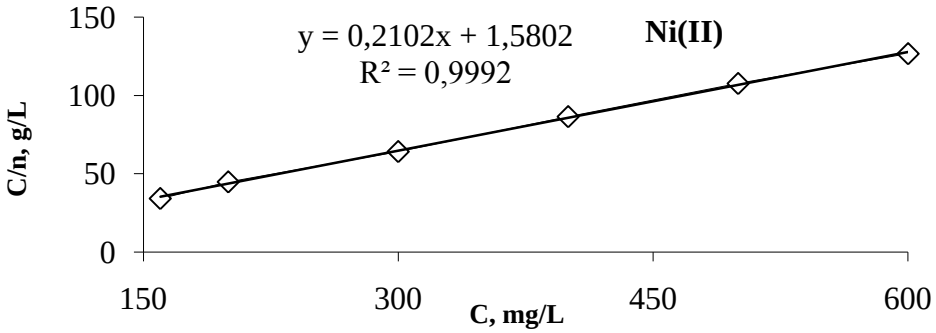


Şekil 3.5. Örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi (n = 3)

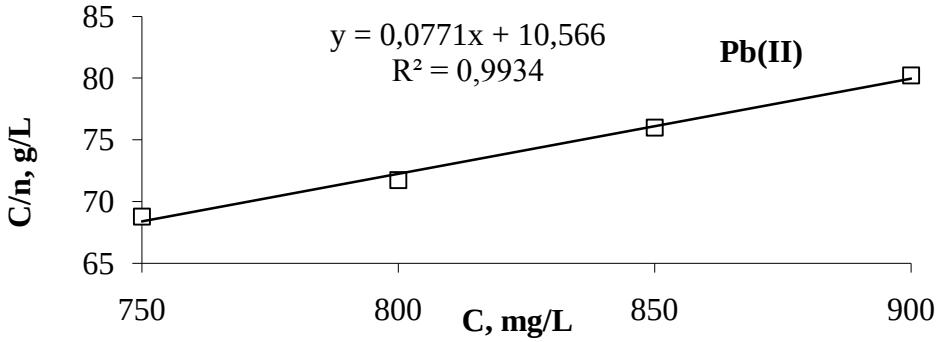
3.2.6. Ni, Cd, Pb, Co ve Mn için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi

TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS şelat yapıcı reçinesinin Ni(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Mn(II) iyonları için adsorpsiyon davranışını incelemek amacı ile, artan derisimlerde Ni(II) (5-600 μg/mL), Cd(II) (20-750 μg/mL), Pb(II) (20-900 μg/mL), ve Co(II) (5-900 μg/mL) içeren 25 mL'lik çözeltiler optimum şartlarda TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi ile dolgulu kolondan geçirildi ve tutunan metal iyonları elüe edildikten sonra, gerekli oranlarda seyreltilerek standart çözeltilere karsı FAAS'de tayin edildi. Mn(II) iyonu pH 5'te 10 μg/mL derişimde hidroksitleri halinde çökeldiği için adsorpsiyon izotermi çalışılamadı.

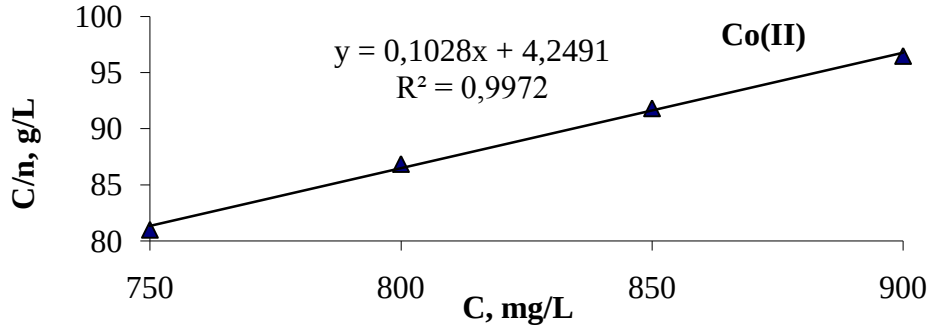
Daha sonra TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS adsorpsiyon parametrelerini belirlemek amacıyla, her bir derişim için deneysel olarak bulunan 1 g TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesinde tutunan analit miktarından (n) yararlanarak C/n değerleri hesaplandı ve C/n değerleri çözeltideki metal derişimine (C) karşı grafiğe geçirilerek bir doğru elde edildi. Ni(II) (Sekil 3.6), Pb(II) (Sekil 3.7), Co(II) (Sekil 3.8), Cd(II) (Sekil 3.9) için için elde edilen grafikler aşağıda verilmektedir. Lineer regresyon ile elde edilen doğru denkleminden yapılan hesaplamalar sonucunda doğrunun düşey ekseni kesim noktasından bağlanma denge sabiti (K), doğrunun eğiminden analit iyonları için adsorpsiyon kapasitesi (n_m) hesaplanmıştır [37].



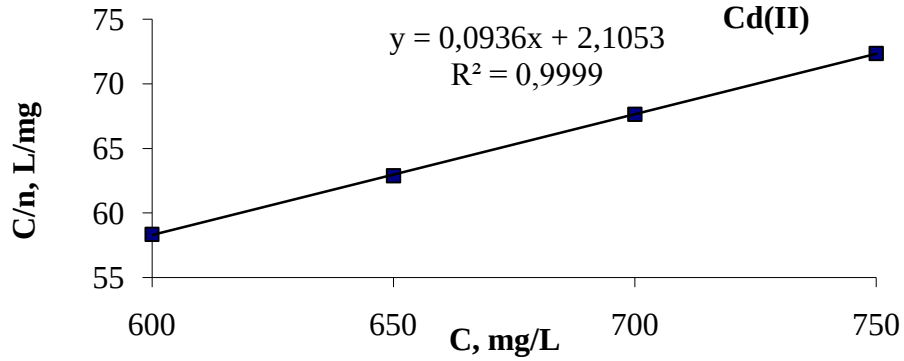
Şekil 3.6. Ni(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi.



Şekil 3.7. Pb(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi.



Şekil 3.8. Co(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi.



Şekil 3.9. Cd(II) için C/n değerlerinin C ile değişimi.

Hesaplamalarda aşağıdaki Langmuir eşitliği kullanılmıştır.

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m \cdot K} + \left(\frac{1}{n_m}\right) C$$

C: Çözeltideki metal derişimi

n: 1 g reçinede tutunan analit miktarı

K: Bağlanma denge sabiti

n_m: Adsorpsiyon kapasitesi

TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesinin adsorpsiyon parametreleri ise Tablo 3.2'te görülmektedir.

Tablo 3.2. TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesinin adsorpsiyon parametreleri

Element	**Bağlanma denge sabiti, K** (L/mg)	**Adsorpsiyon kapasitesi, n_m (mg/g)**
Ni	0.133	4.76
Co	0.025	9.28
Pb	0.007	13.0
Cd	0.044	10.7

3.2.7. Matriks Bileşenlerinin Etkisi

Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} elementlerinin geri kazanım değerleri üzerine matriks iyonların etkisi pH 5 de incelendi. K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, PO_4^{3-}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} iyonlarını ayrı ayrı içeren 25 mL'lik model çözeltilere ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'de görülmektedir.

Tablo 3.3. Analit iyonlarının geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi (n = 3)

İyon	Derişim, (μgmL^{-1})	Eklenen tuz	Geri Kazanım ± s (%)				
			Ni	Cd	Co	Mn	Pb
Na^+	1000	NaCl	98 ± 3	100 ± 0	97 ± 1	91 ± 1	90 ± 0
	2500		97 ± 2	93 ± 1	98 ± 0	79 ± 0	72 ± 0
	5000		99 ± 3	92 ± 2	87 ± 2	61± 2	54 ± 0
Na^+	2500	$NaNO_3$	96 ± 1	99 ± 2	94 ± 1	99 ± 3	92 ± 2
K^+	500	KNO_3	99 ± 1	98 ± 1	97 ± 1	92 ± 1	89 ± 0
	1000		95 ± 2	98 ± 1	97 ± 1	86 ± 2	71 ± 1
	2500		98 ± 1	96 ± 1	79 ± 1	77 ± 1	78 ± 1
Mg^{2+}	100	$Mg(NO_3)_2\ 6H_2O$	100 ± 1	97 ± 1	97 ± 1	99 ± 2	92 ± 2
	250		100 ± 1	96 ± 1	100 ± 1	60 ± 0	67 ± 0
Ca^{2+}	100	$Ca_3(PO_4)_2$	98 ± 1	99 ± 1	99 ± 0	97 ± 0	97 ± 1
	250		92 ± 0	94 ± 1	92 ± 1	57 ± 3	62 ± 2
	250	$Ca(NO_3)_2\ 4H_2O$	97 ± 2	100 ± 1	97 ± 0	67 ± 1	94 ± 2
Fe^{3+}	10	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	87 ± 1	99 ± 2	75 ± 1	88 ± 2	98 ± 1
Zn^{2+}	10	$Zn(NO_3)_2\ 6H_2O$	97 ± 1	99 ± 1	91 ± 1	93 ± 0	100 ± 2
Cu^{2+}	10	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	94 ± 1	99 ± 2	76 ± 1	95 ± 2	100 ± 2
Al^{3+}	10	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	94 ± 1	98 ± 1	93 ± 1	85 ± 2	94 ± 1
Co^{2+}	10	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	86 ± 1	98 ± 1	-	77 ± 0	84 ± 1
Mn^{2+}	10	$MnSO_4.H_2O$	99 ± 0	97 ± 1	95 ± 1	-	92 ± 1
Ni^{2+}	10	$Ni\ (NO_3)_2.6H_2O$	-	94 ± 2	92 ± 1	91 ± 0	83 ± 2
Pb^{2+}	10	$Pb(NO_3)_2$	100 ± 1	100 ± 2	97 ± 1	100±0	-
Cd^{2+}	10	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	97 ± 0	-	100 ± 1	99 ± 2	100± 2
NO_3^-	250	KNO_3	100 ± 1	99 ± 1	98 ± 0	99 ± 0	98 ± 0
SO_4^{2-}	250	Na_2SO_4	100 ± 0	100 ± 0	97 ± 1	100±1	99 ± 1
Cl^-	1000	NaCl	98 ± 1	98 ± 0	98 ± 0	98 ± 2	95 ± 1
PO_4^{3-}	250	$Na_3PO_4.\ 12\ H_2O$	95 ± 2	100 ± 1	98 ± 1	99 ± 2	97 ± 0

3.2.8. Zenginleştirme Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Geliştirilen yöntemin kesinliği, optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler için (n=10) yöntem uygulanarak belirlendi. Gözlenebilme sınırı, GS=3s/b formülüne göre hesaplandı. Bu formüldeki s, 12 tane kör model çözeltinin ölçümlerinin standart sapması, b ise kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir. Yöntemin gözlenebilme sınırı değerlerinin hesaplanmasında zenginleştirme faktörü 150 olarak alındı. Sonuçlar tablo 3.4. de verilmiştir.

Tablo 3.4. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasının İstatistiksel Değerlendirilmesi

	Ni	Co	Pb	Cd	Mn
N=10	100±2[a]	98±2	99±3	101±1	97±2
GS[b] ($\mu g\ L^{-1}$)	0,71	0,44	1,07	0,23	0,20

[a] :%R±s [b]: Gözlenebilme Sınırı

3.3.Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması

3.3.1. Çeşitli Su Örneklerinin Analizi

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu kuyu suyu ve ırmak suyu örneklerine uygulandı. Kuyu suyu örnekleri Kayseri Ziya Gökalp Mahallesi evlerinin bahçesinde bulunan kuyudan, motor yardımıyla çıkarılan sulardan alındı. Irmak suyu ise Amasya şehir merkezinden geçen Yeşilırmak suyundan alındı.

Alınan su numunelerinin saklanması amacıyla 5 L hacminde polietilenden imal edilmiş kaplar tercih edildi. Bu kaplar, önce deterjanlı su ile birkaç kez yıkanarak ön temizliği yapıldı. Sonra saf sudan geçirilerek bir gün süre ile nitrik asit çözeltisinde bekletildi. Daha sonra iki kere daha distile su ile yıkandı. Böylece numune kapları numune almaya hazır hale getirilmiş oldu.

Kuyu suyu numunesi, belirlenen evin bahçesinden motor çalıştırılıp su akmaya başladıktan 5 dakika sonra, numune kabı örneği alınacak su ile birkaç defa iyice çalkalandıktan sonra doldurulduktan sonra dolduruldu. Daha sonra her litresi için 5 mL derişik HNO_3 eklenerek numune asitlendirildi. Irmak suyu da numune kabı birkaç kez alınacak su ile yıkandıktan sonra alındı.

Su örnekleri analiz edilmeden önce 0.45 μm gözenek boyutuna sahip membran filtrelerden süzüldü.

3.3.1.1. Kuyu Suyu ve Amasya/Yeşilırmak Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Kuyu suyu ve ırmak suyu örneklerinden 250 mL alınıp, pH'ları asetik asit/sodyum asetat tamponu ile pH 5'e ayarlanarak 2 mL dk^{1-} akış hızında TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 10 mL 1 M HNO_3 ile 2 mL dk^{-1} akış hızında elüe edildi ve alevli AAS'de tayin edildi.

Aynı şekilde kuyu suyu ve ırmak suyu örneklerinden 250 mL alınıp Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarından belirlenen miktarlarda ekleme yapılarak çözeltilerin pH'ları tampon ile 5'e ayarlanarak 2 mL dk^{1-} akış hızında TMAAm-ko-DVB-ko-AMPS reçinesi dolgulu kolondan geçirildi.

Kolonda tutunan Ni^{2+} Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 10 mL 1 M HNO_3 ile 2 mL dk^{-1} akış hızında elüe edildi ve alevli AAS'de tayin edildi. Kuyu suyu ve ırmak suyunda Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları tayin edilemedi. Analit eklemeli analiz sonuçlarında çalışılan metal iyonları için geri kazanma değerleri kantitatiftir. Sonuçlar Tablo 3.5'de görülmektedir.

Tablo 3.5. Kuyu suyu ve ırmak suyu örneklerinde analit iyonlarının tayini ve geri kazanma verimi (örnek hacmi: 250 mL, pH:5)

	Kuyu Suyu			Irmak Suyu		
Element	Eklenen, µg L^{-1}	Bulunan[a], µg L^{-1}	% Geri Kazanma	Eklenen, µg L^{-1}	Bulunan[a], µg L^{-1}	% Geri Kazanma
Cd(II)	-	<GSA		-	<GSA	
	8.0	7.8 ± 0.1	98	8.0	7.7 ± 0.2	96
	16	15.3 ± 0.9	96			
Ni(II)	-	29.5 ± 2.0		-	4.82± 0.48	
	20	48.3 ± 1.3	94	40	46.4 ± 2.0	104
	40	69.5 ± 1.8	100			
Co(II)	-	<GSA		-	<GSA	
	20	19.6 ± 0.9	98	80	81.1 ± 0.9	101
	40	42.2 ± 2.0	106			
Mn(II)	-	5.98± 0.03		-	24.0 ± 1.2	
	20	24.5 ± 1.9	93	40	64.6 ± 0.6	102
	40	42.0 ± 2.0	90			
Pb(II)	-	22.2 ± 3.0		-	7.8± 0.5	
	40	65.8 ± 1.9	109	160	165 ± 1	98
	80	98.9 ± 5.7	96			

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

3.3.1.2. Sertifikalı Referans Madde (TMDA-70 Eklemeli Göl Suyu ve SPS-WW1 Batch 111-Atık Su) Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum şartlarda sertifikalı referans madde analizleri yapıldı. Atık su ve göl suyu sertifikalı referans maddelerine yöntemin ayırma ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.6. da görülmektedir.

Tablo 3.6 Sertifikalı referans madde analizleri(TMDA-70 Eklemeli Göl Suyu ve SPS-WW1 Batch 111-Atık Su)

Element	TMDA-70 Göl Suyu			SPS-WW1 Batch 111-Atık su		
	Sertifikalı Değerler[a] ($\mu g\ L^{-1}$)	Bulunan Değerler [b] ($\mu g\ L^{-1}$)	(%) Geri Kazanma	Sertifikalı Değerler[a] ($\mu g\ L^{-1}$)	Bulunan Değerler [b] ($\mu g\ L^{-1}$)	(%) Geri Kazanma
Cd(II)	145 ± 0.84	148 ± 3	102	20.0 ± 0.1	18.2 ± 0.6	91
Ni(II)	327 ± 2	314 ± 1	96	1000 ± 5	933 ± 32	93
Co(II)	285 ± 1.7	271 ± 1	95	60.0 ± 0.3	62.4 ± 6.3	104
Mn(II)	302 ± 1.6	283 ± 8	94	400 ± 2	395 ± 7	99
Pb(II)	444 ± 2.7	463 ± 26	104	100 ± 0.5	98 ± 0.1	98

[a] % 95 Güven seviyesi.
[b] $\bar{x} \pm s$, n=3.

3.3.2. Cadde Tozu ve Çay Örneklerinin Analizi

Cadde Tozu örneği Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nden, çay örneği ise marketten alındı.

3.3.2.1. Cadde Tozu Örneğinin Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Cadde tozu örneği laboratuara getirildikten sonra kurutulup, öğütülüp 200 mesh'lik elekten geçirildikten sonra ısıtıcı tabla üzerinde çözme işlemi uygulandı. Daha sonra ayırma ve zenginleştirme yöntemi optimize edilen şartlarda gerçekleştirildi.
0,2 g cadde tozu örneğini çözmek için 3 HCl + 1 HNO_3 karışımından 10 mL hacimlerde iki kez kullanıldı. Örnekler 130 °C'de çözülerek asit kuruluğa yakın buharlaştırıldı.

Kalıntı soğuduktan sonra saf su ile mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve 25 mL'ye seyreltildi. pH ayarlandıktan sonra ayırma ve zenginleştirme çalışması yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.7.'de görülmektedir.

3.3.2.2. Çay Örneğinin Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Çay örneği laboratuvara getirildikten sonra kurutulup ısıtıcı tabla üzerinde çözme işlemi uygulandı. Daha sonra ayırma ve zenginleştirme yöntemi optimize edilen şartlarda gerçekleştirildi.

1.0 g çay örneğini çözmek için 10 mL derişik HNO_3 eklenip, 130 °C'de çözülerek asit kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı üzerine 3 mL derişik H_2O_2 eklenip kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Kalıntı soğuduktan sonra saf su ile mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve 25 mL'ye seyreltildi. Çözeltinin pH sı 5'e ayarlandıktan sonra ayırma ve zenginleştirme çalışması yapıldı. Cadde tozu ve çay örneklerinde Mn tayini için 0.01 g örnek kullanıldı. Böylece hem matrks bileşenlerinin etkisi azaltıldı, hem de Mn(II)'nin çökmesi engellenmiş oldu.

Tablo 3.7. Cadde tozu ve çay örneklerinde analit iyonlarının tayini

Element	Cadde Tozu ($\mu g\ g^{-1}$)	Çay ($\mu g\ g^{-1}$)
Cd(II)	2.00 ± 0.13[a]	0.74 ± 0.00
Ni(II)	76.8 ± 3.5	2.90 ± 0.32
Co(II)	13.7 ± 1.3	<GSA
Mn(II)	378 ± 19	71.8 ± 5.0
Pb(II)	25.6 ± 3.7	<GSA

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

3.3.2.3. Sertifikalı Referans Madde (RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti ve GBW07605 Çay) Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum şartlarda sertifikalı referans madde analizleri yapıldı. Sediment ve çay SRM'lerine yöntemin ayırma ve zenginleştirme basamakları uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8.'de görülmektedir.

Tablo 3.8.Sertifikalı referans madde analizleri(RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti ve GBW07605 Çay)

Element	RM 8704 Buffalo Irmak Sedimenti			GBW07605 Çay		
	Sertifikalı Değerler [a] (μg g^{-1})	Bulunan Değerler[b] (μg g^{-1})	(%) Geri Kazanma	Sertifkalı Değerler [a] (μg g^{-1})	Bulunan Değerler [b] (μg g^{-1})	(%) Geri Kazanma
Cd(II)	2.94 ± 0.29	2.89 ± 0.27	98	0.057±0.010	<GSA	-
Ni(II)	42.9 ± 3.7	42.0 ± 3.6	98	4.6 ± 0.5	4.6 ± 0.4	100
Co(II)	13.57 ± 0.43	13.25± 2.61	98	0.18 ± 0.02	<GSA	-
Mn(II)	544 ± 21	528 ± 14	97	1240 ± 70	1167 ± 73	94
Pb(II)	150 ± 17	140 ± 6	93	4.4 ± 0.3	<GSA	-

[a] % 95 Güven seviyesi.
[b] $\bar{x} \pm s$, n=3.

4. BÖLÜM
TARTIŞMA- SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 2-tiazol metakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit şelat yapıcı reçinesi kullanılarak eser düzeydeki Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorplanarak zenginleştirilmesi için bir ayırma zenginleştirme yöntemi geliştirildi.

Model çözelti ortamının pH'sı tamponla ayarlanarak, pH 2-8 aralığında eser elementlerin geri kazanımları incelendi. pH 4-6 arasında bütün elementler kantitatif (%R≥95) olarak geri kazanıldı. Optimum çalışma pH'sı olarak pH 5 seçildi. (Sekil 3.2.).

pH'sı 5'e ayarlanan model çözeltilerde elüent cinsi ve hacminin etkisi incelendi. Elüent olarak 1 M HCl, 2 M HCl,3M HCl ve 1 M HNO_3, 2 M HNO_3, 3 M HNO_3 çözeltilerinin 5 ve 10 ml lik hacimleri ile çalısıldı. 10 mL 1, 2, ve 3M HNO_3 çözeltilerinde de kantitatif sonuçlar elde edildi. Ancak düşük asit derişimi nedeniyle 10 mL 1M HNO_3 elüe edici olarak belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.1.'de görülmektedir.

Belirlenen şartlarda değişen örnek hacminin, sabit reçine miktarına bağlı olarak, geri kazanmaya etkisi incelendi. 0,6 g reçine ile 50, 100, 250, 500, 1000 ve 1500 mL örnek hacmi 2ml/dk akış hızında çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre 0,6 g reçine miktarı ile 1500 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanım elde edildi. Sonuçlar şekil 3.5 de görülmektedir.

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin verimliliğini arttırmak için örneğin analize hazırlanması için gereken sürenin kısa olması şüphesiz tartışılmaz bir gerçektir. Yöntemin uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısım örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan

ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 2-8 mL dk^{-1} arasında değişen hızlarda kolondan geçirildi. Örnek akış hızı 2 mL dk^{-1} da kantitatif geri kazanmalar elde edildi. Daha sonra 2-8 mL dk^{-1} arasında elüent akış hızının etkisi incelendi ve 2 mL dk^{-1} akış hızında kantitatif geri kazanmalar elde edildi. Sonuçlar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+} elementlerinin geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan analitin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Çeşitli su örnekleri Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} ve Cl^{-}, NO^{3-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} gibi girişim yapıcı katyon ve anyonlar içermektedir. Bu nedenle matriks iyonlarını ayrı ayrı içeren 25 mL'lik model çözeltilere ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.3'te gösterilmektedir.

Reçinenin yapısı ile bu maddenin adsorpsiyon kuvveti arasında bazı ilişkiler vardır. Reçinenin yapısından, elektronegatif gruplar üzerinden metal iyonlarının kompleks oluşturduğu anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, Ni^{2+} (5-600 μg/mL),Cd^{2+} (20-750 μg/mL), Pb^{2+} (20-900 μg/mL), Co^{2+} (5-900 μg/mL) içeren 25 mL'lik model çözeltiler, 0.60 g şelat yapıcı reçine dolgulu kolondan geçirildi. Adsorpsiyon izotermleri, Langmiur eşitliği ile uyumludur. Mangan için adsorpsiyon izotermi çalışılamadı. Çünkü pH 5'de 10 mg L^{-1} Mn(II) çöktü. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin kesinliği, 10 adet hazırlanan model çözeltiler ile optimum şartlarda yöntem başarılı bir şekilde uygulanarak belirlendi. Gözlenebilme sınırı, GS=3s/b formülüne göre hesaplandı. Bu formüldeki s, 12 tane kör model çözeltinin ölçümlerinin standart sapması, b ise kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir. Yöntemin gözlenebilme sınırı değerlerinin hesaplanmasında zenginleştirme faktörü 150 olarak ele alındı. Sonuçlar tablo 3.4. de verilmiştir.

Yöntem çeşitli su örneklerine Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}ve Pb^{2+} iyonlarının tayin edilmesi ve geri kazanma değerinin bulunması için uygulandı. Kayseri Ziya Gökalp Mahallesi kuyu suyu ile Amasya Yeşilırmak suyu ile çalışıldı. Analit iyonları eklenmeden yapılan çalışmada kuyu suyu ve ırmak suyunda Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarında gözlenebilme sınırının

üzerinde sinyal gözlenemedi. (Tablo 3.5.) Ayrıca optimize edilen yöntem katı örnek olarak Kayseri'den alınan cadde tozu ve marketten alınan çay örneklerine uygulandı. Çay örneğine yöntemin uygulanması sonucu Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları tayin edilemedi. Tablo 3.7)

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla standart referans madde atık su ve göl suyunda (SPS-WW1 Batch 111 ve TMDA-70) Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini yapıldı. Yöntemde bulunan değer ile sertifikalı örnekte bulunan değerler birbirleri ile uyumludur (Tablo 3.6). Yöntemin doğruluğunu incelemek için ayrıca katı örnek standart referans madde çay ve cadde sedimentlerinde (GBW07605 ve RM 8704) çalışıldı. Sonuçlar tablo 3.8 de görülmektedir.

Reçine analitlerin geri kazanma değerlerinde düşme olmaksızın 300 kez tekrar kullanılabildi.

KAYNAKLAR

1. Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Paladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

2. Yılmaz, V., 2003. Amberlite XAD-1180/Tan Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

3. Gündüz, T., 1993. Enstrümantal Analiz. Bilge Yayıncılık, Ankara, 317-322, 326-329 .

4. Tokalıoğlu, S., 1997. Sultan Sazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.

5. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

6. Kariper, A.İ., 2008. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

7. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe (III) Zenginleştirilmesi Ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

8. Arsav, S., 2009. Selat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

9. Kumsuz, S., 2011. Çeşitli Örneklerde Kromun Türlemesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

10. Tunceli, A., 1998. Altın, Gümüş ve Paladyum'un Amberlite XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.

11. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

12. Özkan, B., 2002. İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

13. Ercan, Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

14. Divrikli, Ü., 2003. Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktara Tezi, Kayseri.

15. Yıldız, A., Genç, Ö. 2001. Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları,181- 203.

16. Gündüz, T., 1993. Yarı Mikro Kalitatif Analiz. Bilge Yayıncılık, Ankara, 65, 210.

17. Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis. Berlin, Heidelberg, New York.

18. Ünsal, Y.E., 2009. Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

19. Işıldar, S., 1992. Altın ve Paladyumun Amberlit XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirdikten Sonra Spekrofotometrik Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

20. Tewari, P.K., Sing, K., 2000. Thiosalicylic acid ımmobilized amberlite XAD-2: metal sorption behaviour and aplications in estimation of metal ıons by flame atomic absorption spectrometry. **Analyst, 125**: 2350-2355.

21. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. Analitik Kimya Temelleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.

22. Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S., Liu, J., 2004. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoasetylthiophenol functionalized amberlite XAD-2 by ınductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta, 62**: 209-215.

23. Martelli, P.B., Reis, B.F., Korn, M., Rufini, I.A., 1997. The use of ıon exchange resin for reagent ımmobilization of nickel in stell alloys and ıron specitation in waters. **Journal of Brazillian Chemistry Society, 8:** 479-485.

24. Compano, R., Ferrer, R., Guiteras, J., Prat, M.D., 1994. Spectrofluorimetric detection of zinc and cadmium with 8-(benzenesulfamido)-quinoline ımmobized on a polymeric matrix. **Analyst, 119**: 1225-1228.

25. Masato, A., Hideo, W., And Mitsuo, K., 1991. Preconcentration / AAS determination of trace metal ıons with xanthate or dithiocarbamate ımmobilized silica gels. **Analyst, 7:** 87-90.

26. Owens, G. S., Southhard, G. E., Van Houten, K. A., Murray, G. M., 2005. Molacularly ımprinted ıon-exchange resin for Fe^{3+}. **Separation Science and Technology, 40**: 2205-2211.

27. Liu, Y., Chang, X., Wang, S., Guo, Y., Din, B., Meng, S., 2004. Solid- phase extraction and preconcentration of Cd (ıı) in aqueous solution with Cd (ıı)- ımprinted resin (poly- Cd (ıı)-daab-vp) packed columns. **Analytica Chimica Acta, 519**: 173-179.

28. Tianwei, T., Xiaojing, H., Weixia, D., 2001. Adsorption behaviour of metal ıons on ımprinted chitosan resin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76:** 191-195.

29. Çetin, V., 2006. Amberlit XAD-1180 Şelat Yapıcı Reçine/ Tiyosalisilik Asit İle Katı Faz Ekstraksiyonundan Sonra Alevli Aas Kullanılarak Eser Metallerin Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

30. Somsupang, M., Narong, R., Apichat I., 2007. Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins. **Microchemical Journal, 87:** 47–55.

31. Narin, I., Surme, Y., Erdogan, M., Soylak, M., 2004. SP70-α-benzoin oxime chelating resin for preconcentration–separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials 145:** 113–119.

32. Stéphane, B., Pierre, A., Henri, H., 1993. Preconcentration of trace metals from sea water with the chelating resin chelamine. **Analytica Chimica Acta, 272:** 91–97.

33. Amarildo, O., Martins, E., Luiz da, S., Eduardo, C., Norberto, S.G., 2004. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ıons online preconcentration system. **Analytica Chimica Acta, 521:** 157–162.

34. Rupal Surekha, Devi., 1997. Preconcentration and separation of palladium(ıı) and platinum(ıv) on a dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin. **Analytica Chimica Acta, 341:** 217–224.

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

36. Jain, V.K., Pandya, R.A., Pillai, S.G. Shrivastav, P.S., 2006. Simultaneous preconcentration of uranium(vı) and thorium(ıv) from aqueous solutions using a chelating calixarene anchored chloromethylated polystyrene solid phase. **Talanta, 70:** 257–266.

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

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

39. Hyoe, T., Jian, Z., Keiko, T., Tatsuo, A., Shigeo, U., 2011. Determination of ^{232}Th in seawater by ICP-MS afterpreconcentration and separation using a chelating resin. **Talanta, 85:** 1772–1777.

40. Duran, A., 2010. AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi. Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi. Tokat .

41. Akkaya, Y., 2002. Tekstil Ürün ve Atıklarında Bazı Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ve Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

42. Duran, Ali., 2005. Vinil Pridin Bazlı Sorbentlerin Ağır Metaller ile Etkileşimi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Ankara.

43. Önal, G., 2005. Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarinin Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

44. Develioğlu Erdoğan, N., 2005. Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

45. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, 2001. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

46. Ma, G., González, G. W., 2010. Environmental Sampling And Monitoring Primer, Flame Atomic Absorption Spectrometry.

47. Beaty, R. D., Kerber, J. D., 1993. Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin-Elmer Corporation, Second Edition.

48. Soylak, M., Karatepe, A., Elçi, L., Dogan, M., 2002. Coloumn 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.

49. 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.

50. Göllü, S., 2010. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

51. Tuğcu, N., Cramer S.M., 2005. The effect of multi-component adsorption on selectivity in ion exchange displacement systems. **Journal of Chromatography A, 1063**: 15–23.

52. Murat, İ., 2011. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

53. Hasercan, D., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

54. Bağ, H., Türker, R., Lale, M., Tunçeli, A., 2000. Separation and speciation of Cr(III) ve Cr(VI) with saccharomyces cerevisiae immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. **Talanta, 51**: 895-902.

55. Kartal, S., Tokalıoğlu, S., Özkan, B., 2006. Speciaiton of Cr(III)/Cr(VI) in tannery waste waters by using ion-exchange resins. **Bulletin of the Korean Chemical Society, 27**: 694-698.

56. Özdemir, N., 1999. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

57. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1997. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara 115-272, 673-695.

58. Tokalıoğlu, S., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

59. Hazer, O., 2003. Çevre örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

,

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Şule Turan
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 28 Şubat 1987, Kayseri
Medeni Durumu: Evli
Tel: +90 507 708 50 22
email: suletrn@gmail.com
Yazışma Adresi: Mevlana Mah. Velioğlu Cad. Kasr-ı Eylül Apt. No:34, D:17 Talas/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Ü. F.E.F. Kimya	2008
Lise	Sümer Lisesi, Kayseri	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2008-2010	Özplas Plastik İml. İth.San. ve Tic.Ltd. Şti.	Kalite Güvence Sorumlusu
2010-2012	Rota Mühendislik ve Danışmanlık San.Tic.Ltd.Şti.	Sistem Belgelendirme Uzmanı
2013-	Gökyüzü Kimya & Danışmanlık	Danışmanlık Koordinatörü