

T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ

Proje No: FYL-2013-424 olan “Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanarak bazı ağır metallerin tayinleri” isimli Yüksek Lisans projesi öğrenciden kaynaklanan sorunlar nedeni ile, biz kendi imkanlarımızla çalışma için sonuç raporu düzenledik. Diğer öğrenciler için proje yazımını aksatması sebebi ile bu şekilde tezi kapama yoluna gittik.. Bu konuda gereğini saygılarımla arz ederim.

**17.03.2014**

**Prof.Dr.Şenol Kartal**

T.C.

ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ



**ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK BAZI  
AĞIR METALLERİN TAYİNLERİ**

**Proje No: FYL-2013-424**

Proje Türü

Yüksek Lisans

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**

Prof.Dr. Şenol Kartal

**Araştırmacının Adı Soyadı**

**Doç.Dr. Şerife Saçmacı**

Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

**Esmâ KILIÇ**

Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Mart 2014

KAYSERİ

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



**ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK  
BAZI AĞIR METALLERİN TAYİNLERİ**

**Hazırlayan**  
Esmâ KILIÇ

**Danışman**  
PROF.DR.ŞENOL KARTAL

**YÜKSEK LİSANS**

**Mart 2014**  
**KAYSERİ**

## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

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

Esmâ KILIÇ

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi Sayın hocam Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Doç. Dr. Şerife SAÇMACI'ya ve aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşım Yakup YILMAZ'a ve Turgut ESEN'e teşekkür ederim.

Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Bazı Ağır Metallerin Tayinleri (FYL-2013-424) başlık ve numaralı tez projesi ile tezimi maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen özellikle babam olmak üzere, aileme ve eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Esma KILIÇ  
Kayseri, Mart 2014

# ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK BAZI AĞIR METALLERİN TAYİNLERİ

Esmâ KILIÇ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2014

Danışman: Prof. Dr. Şenol KARTAL

## ÖZET

Ardışık ekstraksiyon yöntemi (BCR) kullanarak cadde tozu örneklerindeki ağır metal derişimleri (Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn ve Mn) alevli AAS ile tayin edildi. Yöntemde Kayseri'nin çeşitli caddelerinden alınan 1.00 g'lık kısım üzerine ardışık olarak sırasıyla 0.11 M CH<sub>3</sub>COOH, 0.5 M H<sub>2</sub>NOH.HCl, 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve kral suyu (3 HCl + 1 HNO<sub>3</sub>) ilave edildi. Ekstraksiyon işleminden sonra ekstraktlar buharlaştırarak 1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alındı. Ağır metallerin analizleri FAAS ile yapıldı.

**Anahtar kelimeler:** Modifiye Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BCR), Ağır metal, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

**THE DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL  
CONTENTS OF THE STREET DUST SAMPLES BY BCR  
USING FLAME AAS**

**Esmâ KILIÇ**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M. Sc. Thesis, January 2014**

**Supervisor: Prof. Dr. Şenol KARTAL**

**ABSTRACT**

The concentrations of heavy metals (Cu, Fe, Ni, Cd, Cr, Pb, and Mn) in street dusts samples using sequential extraction procedure (BCR) were determined by flame AAS. Taking 1.0 g of subsample from all the samples including street dusts, the sequential extractions were performed with 0.11 mol L<sup>-1</sup> acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH), 0.5 mol L<sup>-1</sup> hydroxylamine hydrochloride, 8.8 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> and aqua regia, respectively in triplicate analyses. After performing the extraction at each step, the obtained extracts were evaporated almost to dryness and then taken into 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> medium, and the measurements were made with flame AAS.

**Keywords:** Modified BCR, Heavy metal, FAAS.

## İÇİNDEKİLER

<b><i>BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK</i></b> _____	<i>iii</i>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<i>v</i>
<b><i>İÇİNDEKİLER</i></b> _____	<i>viii</i>
<b><i>KISALTMALAR</i></b> _____	<i>ix</i>
<b><i>TABLOLAR LİSTESİ</i></b> _____	<i>x</i>
<b><i>ŞEKİLLER LİSTESİ</i></b> _____	<i>xiii</i>
<b><i>GİRİŞ</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>1. BÖLÜM</i></b> _____	<i>15</i>
<b><i>GENEL BİLGİLER</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2. BÖLÜM</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ</i></b> ____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.2. Atomik Absorpsiyon ve Alev Emisyon Spektroskopisi</i></b>	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.3. Modern Aletlerdeki Uygulamalar</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.4. Alev Emisyonuna Karşılık Atomik Absorpsiyon</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.5. Atomik Absorpsiyonla Ölçüm</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.6. AAS için Temel Enstrümantasyon</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>2.6.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi</i></b> .....	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>3. BÖLÜM</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>DENEYSEL KISIM</i></b>	
<b><i>4. BÖLÜM</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>
<b><i>KAYNAKÇA</i></b> _____	<i>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</i>



**KISALTMALAR**

<b>TS</b>	:Tayin Sınırı
<b>UV-Vis</b>	:Ultraviyole-Görünür Bölge
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
<b>ICP-MS</b>	:İndüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometrisi
<b>LC-MS/MS</b>	:Sıvı kromatografisi/saçılma kütle spektrometrisi



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı sıcaklıklarda birkaç element için $N_e/N_0$ oranları .....	23
Tablo 3.1. Dispersif Çözücü – Ekstraksiyon Çözücü türleri için % geri kazanma (n=3)	34
Tablo 3.2. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3) .....	38
Tablo 3.3. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3) .....	39
Tablo 3.4. Deneyler sonunda elde edilen parametreler (n=3) .....	39
Tablo 3.5. Gerçek örneklerde bulunan Au ve Pd derişimleri ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (n=3) .....	41
Tablo 3.6. Gerçek örnek üzerine eklemeli veriler (n=3) .....	42
Tablo 3.7. GDN-PGMS-10 standart referans madde analizi sonuçları (n=3) .....	43
Tablo 4.1. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler .....	45



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. DLLME'nin farklı adımlarının resmi.....	12
Şekil 1.2. FAAS'de mikro örnek giriş sisteminin resmi .....	17
Şekil 2.1. Alevde bir aerosolün mümkün olan evriminin özetlenmesi.....	24
Şekil 2.2. AAS'de kalibrasyon grafiklerinin örnekleri .....	26
Şekil 2.3. Bir tek ışın yollu atomik absorpsiyon aparatının aletsel bileşenleri .....	27
Şekil 2.4. Sürekli ışık kaynağı (1 ve 2) ve bir lambanın spektral hatları (3 ve 4) ile AAS'de transmittans yoğunluklarının karşılaştırılması .....	27
Şekil 3.1. Kullanılan yöntem.....	29
Şekil 3.2. pH'ya karşılık % geri kazanma (n=3) .....	33
Şekil 3.3. Ligant miktarına göre % geri kazanma (n=3).....	33
Şekil 3.4. Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün hacmine karşılık % geri kazanmalar (n=3).....	35
Şekil 3.5. Dispersif çözücü hacmine göre % geri kazanma (n=3).....	35
Şekil 3.6. Santrifuj hızına göre % geri kazanma değerleri (n=3) .....	36
Şekil 3.7. Santrifuj süresine karşılık % geri kazanma değerleri (n=3) .....	37
Şekil 3.8. Örnek hacmine göre % geri kazanma değerleri (n=3) .....	37
Şekil 3.9. Au kalibrasyon grafiği (n=3) .....	40
Şekil 4.10. Pd kalibrasyon grafiği (n=3) .....	40



# BÖLÜM 1

## ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

### Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

*Genel Kullanım;* Sanal her hangi bir örnek tipinde 70'e yakın metalin belirlenmesinde kullanılabilir. Örnek hazırlama olmadan veya minimum örnek hazırlama ile % ağırlık kadar yüksek değerden milyonda bir seviyesine kadar düşük derişimde çalışılabilir. Mikro litre veya mikro gram küreler gerektirir. İyi kuruluma sahiptir ve kabul edilmiş tekniktir.

*Genel Uygulamalar;* Biyolojik, medikal ve klinik örnekler (kan, ürin, ve diğer vücut sıvıları, kokular, saç, diş, tırnaklar), çevresel örnekler (sular, katılar, çökelekler,), çelik ve metal endüstrisi, ilaç endüstrisi, besin endüstrisi, hava örnekleri, endüstriyel sağlığa uygunluk, kirlenme çalışmaları için uygulanmaktadır.

*Örnekler;* Çoğunlukla herhangi bir katı sıvı ve gaz örnekler analiz edilebilir. Çoğu örnek analiz öncesi homojen çözeltiler haline çevrilir.

*Miktar;* Fırını AAS'de miktar mikrolitre hacimleri veya mikrogram kütlelerini olarak kullanılır, alevli AAS'de mikro litre hacimleri kullanılabilir ama mikrolitre hacimleri ile yapılan geneldir.

*Hazırlama;* Sulu örnekler örnek hazırlama olmadan direkt olarak tayin edilebilir. Kan gibi kompleks çözeltiler ultra saf suyla seyreltilebilir. Bu analizdeki girişimleri azaltabilir yada minimize edebilir. Eğer tayin edilmesi gereken seviye tekniğin kabiliyetinin altında ise çözücü ekstraksiyonu veya diğer deriştirme teknikleri

çalışılmalıdır. Literatürde var olan bu metotlar çeşitli presedürler içerir. Katı örnekler çözülmeye veya sindirilmeye ihtiyaç duyarlar. Bu durumda ultra saf kimyasallar mevcut olmalıdır. Çözme birkaç dakikadan 24 saat üzerindeki zaman aralıklarında gerçekleşebilir. Bu genelde kılasic yaş tekniklerle veya son zamanlarda olduğu gibi mikrodalga parçalaması ile sağlanır.

*Analiz Zamanı;* Analizi tam olarak yapma zamanı örnek hazırlama ile ilintilidir. Örneğin hazırlanması 0 saniyeden 24 saat aralığında olabilir. Uygulamalı tayin zamanı (kalibrasyon adımından sonra) alevli AAS için yaklaşık 10 sn. ve fırınlı AAS için yaklaşık 2 sn. aralığındadır.

*Sınırlamalar;* Metalin kimyasal formu hakkında bilgi sağlamaması, örnek hazırlamasının sıkıcı ve zaman tüketici olması, metaller ve metaloidlerle sınırlı olması, parçalayıcı bir teknik olması.

*Doğruluk;* Matriksin kompleksliğine bağlıdır. Tayin sınırının üzerinde 5-10 kat analit seviyelerinde homojen bir çözelti için  $\% \pm 1$  den daha iyi doğruluk verecektir. Doğruluk tayin sınırında yada civarında tipik olarak  $\% \pm 1-3$  seviyesine düşer. Direkt katı tayini tipik olarak  $\% \pm 5-10$  doğruluk verecektir.

*Lineer Aralık;* Tek metal modunda lineer aralık tipik olarak tayin sınırının üzerinde üçte iki katıdır. Bu bilgisayar yazılımı kullanılarak geliştirilebilir ama genel olarak tavsiye edilmez. Basit seyreltme çok kolaydır. Çoklu metal modunda doğrusal aralık tayin edilmesi gereken metale bağlı olacaktır ve tayin sınırının üzerindeki değerlerde ikinci dereceden düşük olabilir.

*Tamamlayıcı veya Bağlantılı Teknikler;* Atomik floresans spektrometrisi, atomik emisyon spektrometrisi, partiküler indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon



spektrometrisi, X-ışını floresans spektrometrisi, indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi, nötron aktivasyon analizi.

### **Atomik Absorpsiyon ve Alev Emisyon Spektroskopisi**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve alev emisyon spektroskopisi (AES) alev fotometrisi olarak isimlendirilir, uyarılma ve emisyon spektroskopik proseslerine dayanan iki analitik ölçüm metodu olduğuna inanılır. Sadece kantitatif analiz metodu olarak bunlar yetmiş civarında element ölçümünde kullanılmaktadır (metal veya ametal). Bu aletlerin çoğu modeli bu iki yöntemin fonksiyonel olarak prensipleri farklı olsa da bu iki tekniğin rehberliğinde ölçümlere izin vermektedir. Bunlar geniş bir uygulama alanı bulmaktadır öyle ki  $\mu\text{g L}^{-1}$  (ppb) seviyesinde derişimlere birkaç element için ulaşmak mümkündür.

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) geniş olarak kullanılır ve iyi doğruluk ve kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ile içinde biyolojik, klinik, çevresel, besin ve jeolojik örneklerin bulunduğu geniş aralıktaki örneklerinde elementlerin veya metallerin eser seviyelerini ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) ve ultra eser (sub- $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) seviyelerinin tayin edebilecek teknik olarak kabul edilir. Bu teknik bazı sınırlamalara sahip olsa da tartışmalı şekilde elementel analizde baskın olan bir tekniktir. Bazı elementler kendi eşsiz özellikleri yüzünden özel metotlarda AAS'de tayin edilebilir, mesela; cıva çoğunlukla soğuk buhar AAS kullanılarak ve selenyum ve arsenik gibi kovalent hidrürler hidrür oluşturmaları AAS ile tayin edilir.

### **Modern Aletlerdeki Uygulamalar**

Bu iki metottan biri veya diğeri ile bir elementin ölçümünde atomlar serbest atom formunda olmalıdır. Burada gerçekleştirilen çalışma şartları atındaki örneğin

değişmeden kaldığı da dâhil elementlerin bağlı olduğu tüm kimyasal kombinasyonları bir araya getirme düzeninde en son 2000 °C'ye ısıtılmıştır. Bu aşama orijinal örnekteki muhtemel bağlı halde bulunan elementlerdeki farklı kimyasal yapıları ayırt etmeden elementin toplam derişiminin pirolizine yol açar (bu durum türleme analizinde bir problemdir).

İki termal alet birlikte bulunur; biri yanabilen gaz karışımları ile beslenen alevden oluşur, diğeri; küçük boru şeklinde elektrik fırınının bir çeşididir. İlkine bakıldığında elementlerin çoğunluğu için kullanılır, bir örneğin sulu çözeltisi nebülize edilir ve sonra sabit hızda alev içine girişi sağlanır. İkincisinde örnek iki ucu açık, oyuk grafit küçük bir çubukta muhafaza edilir, buharlaşma burada gerçekleşir. Bu daha pahalı olan kurulum refraktör elementlere karşın (V, Mo, Zr) büyük seçiciliğe sahiptir. Her iki metotta kaynak/detektör optik yolu serbest haldeki atom gazlarının ince bir bulutunu içeren bölge doğrultusunda geçer.

AAS'de derişim, FES'deki gibi ışın yoğunluğunun ölçümü ile analiz edilen her bir elementin spesifik dalga boyunda ortaya konur.

- AAS'de derişim, uyarılmamış haldeki atomların uygun uyarma kaynağı ile ışınlandığında zemin seviyesindeki atomlar tarafından absorplanan ışığın ölçümünden çıkarılır.
- FES'de tersine derişim, uyarılmış hale geçiş yapmış atomların fraksiyonuna bağlı olarak yayılan ışınların yoğunluğundan ölçülür

Alev emisyon spektroskopisi bazı elementlerin 2000 °C ila 3000 °C seviyesinde sıcaklığa maruz kaldıklarında fotoemisyon yapmalarına dayanır. Teknik sadece miktar ölçümleri için kullanılmaktadır ve atomik emisyonundan farklıdır. Bu daha genel terimle

kantitatif ve kalitatif spektral analizin diğer metotlarını kapsar, bunlarda çok daha yüksek sıcaklıkları elde etmede termoplazma kaynakları kullanılır ve optik düzenlemeleri daha yüksek performans sergiler.

### **Alev Emisyonuna Karşılık Atomik Absorpsiyon**

Verilerin incelemesi göstermektedir ki enerji farkı  $\Delta E$  (uyarılmış ve uyarılmamış haller arasındaki enerji farkı) büyük ve sıcaklık düşük olduğu zaman uyarılmamış seviyedeki atomların çoğu korunur. Bu yüzden alev emisyonunun yerine atomik absorpsiyonun kullanıldığı ölçümler temel alındığında daha tercih edilebilir gözükmemektedir ve bu yüzden absorpsiyon spektrumu emisyonundan daha basittir. Buna rağmen girişim yapıcı olabilecek element bulunduran matriks, kimyasal etkileşimler, uyarılan hallerin kararsızlığı ve yüksek sıcaklıkta oluşan diğer fenomenler absorpsiyon ölçümlerinin sunulmasındaki zorluklardır.

Şuan foto çoğaltıcı tüp içeren çoğu modern detektörler ile güvenilir ölçümler  $10^{-7}$ 'den daha büyük  $N_e/N_0$  (uyarılmış hal popülasyonu/uyarılmamış hal popülasyonu) oranı elde edilebilir. Deneyimler alev emisyonunun sadece beş ya da altı elementler için tercih edilebilir bir olgu olduğu göz önüne sermektedir. Toprak alkaliler, renkli alevler veren elementler olarak emisyonla kolayca ölçülür.

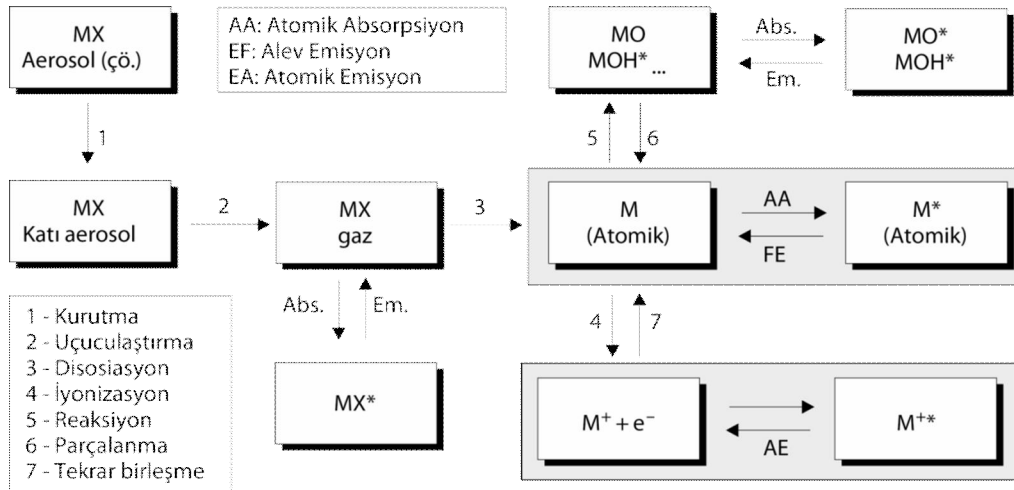
$N_e/N_0$  oranının değeri uyarılmış atomlar foton yayarken bunların nihayi hallerine geri dönerken,  $N_e$  atomlarının tümünü içermemektedir. Bunlar geriye döndüklerinde bir başka manayla aşırı enerjilerini kaybedebilirler.

Tablo 2.1. Farklı sıcaklıklarda birkaç element için  $N_e/N_0$  oranları.

Element	$\lambda$ (nm)	E (eV)	g	2000 K	3000 K	4000 K
---------	----------------	--------	---	--------	--------	--------

Na	589	2.1	2	$1.0 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-3}$
Ca	423	2.93	3	$1.2 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-4}$
Cu	325	3.82	2	$4.8 \times 10^{-10}$	$7.3 \times 10^{-7}$	$3.1 \times 10^{-5}$
Zn	214	5.79	3	$7.3 \times 10^{-15}$	$5.7 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-7}$

Diğer yandan çoğunlukla sıcaklık artışı gerçekleşir, daha kompleks emisyon spektrumları oluşur, temel olarak iyonlaşan atomlardan kaynaklanan hatların üst üste binmesi gerçekleşir. Kompleks spektral hatlarla çalışmak çok yüksek kaliteli optiklere sahip olmayı gerektirir.



Şekil 2.1. Alevde bir aerosolün mümkün olan evriminin özetlenmesi. Atomik absorpsiyon ve emisyon diyagramının karartılmış alanlarında resmedilmiştir.

*Temel Prensipleri;* Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) 1950 ortalarında Walsh, Alkemade ve Melatz tarafından bağımsız olarak keşfedilmiştir. Burada önceden

oluşturulmuş elektron seviyesi bakımından zemin seviyesindeki atomların üzerine spesifik dalga boyunda ışık gönderilerek elektronlar uyarılır. Atom bu ışığı absorblar ve yüksek enerjili seviyelere geçiş yapar. Bu geçişin yoğunluğu zemin seviyesindeki atomların orijinal derişimleri ile bağlantılıdır. Bu bağlantı şu şekilde verilebilir;

$$T = P/P_0$$

Burada T transmitans, P örnek zonu doğrultusunda geçiş yapan ışık kaynağının gücüdür ve P<sub>0</sub> ışığın örnek zonu içinden geçmeden önceki ışın kaynağının gücüdür. Örnek zonunun yol uzunluğu *b* atomlar tarafından absorplanan ışığın miktarının maksimizasyonunda bağıl uzunluktur. Absorplanan ışığın miktarı atomik absorpsiyon katsayısı *k* bağılıdır. Bu değer atomik hücredeki her cm<sup>3</sup> atomun sayısından çıkartılır, *n* absorpsiyon prosesi için Einstein olasılığıdır ve iki seviye arasındaki geçişin enerjisidir. Uygulamada bunların hepsi sabittir, bunlar tek bir sabitle verilebilir ve absorptivite olarak isimlendirilir, *a*. *k'* transmitansın eksponansiyelinden gelir;

$$T = P/P_0 = e^{-kb}$$

Uygulamada absorbans, A, AAS'de kullanılır ve transmitansın logaritmik değerinden şu şekilde çıkarılır;

$$A = -\log T = -\log P/P_0 = \log P_0/P = \log 1/T = kb \log e = 0.43 kb$$

Beer-Lambert yasasından atom hücresindeki, *c*, elementin derişimi A değerine şu şekilde bağlanır;

$$A = abc \text{ veya } A = \epsilon_0 bc \quad (3.4)$$

Burada, *a*, L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> cinsinden absorptivite, *ε<sub>0</sub>*, L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (veya L/mol·cm) cinsinden molar absorptivite ve *b* atomic hücrenin genişliğidir. AAS (elementin derişimine bağılı olarak) P<sub>0</sub>'ın P'ya ışık yoğunluğundaki düşüşün ölçümünü verir. Akım ve modern

enstrümantasyon absorbanansı otomatik olarak birimsiz sayılara, tipik olarak 0,01'den 2,0'a kadar, A absorbanans değerini logaritmik değerlere çevirir. Uygulamada aletsel gürültüler yoluyla aşırı zayıf kesinlik (tekrarlanabilirlik) olsada bu aralığın ortasında (0,1 den 0,3 A kadar) çok iyi çalışmaktadır. Zemin seviyesinden ilk uyarılma safhasına geçiş çok yoğundur (rezonans geçişi) ve çok geniş olarak kullanılır çünkü bu durum çok seçicidir.

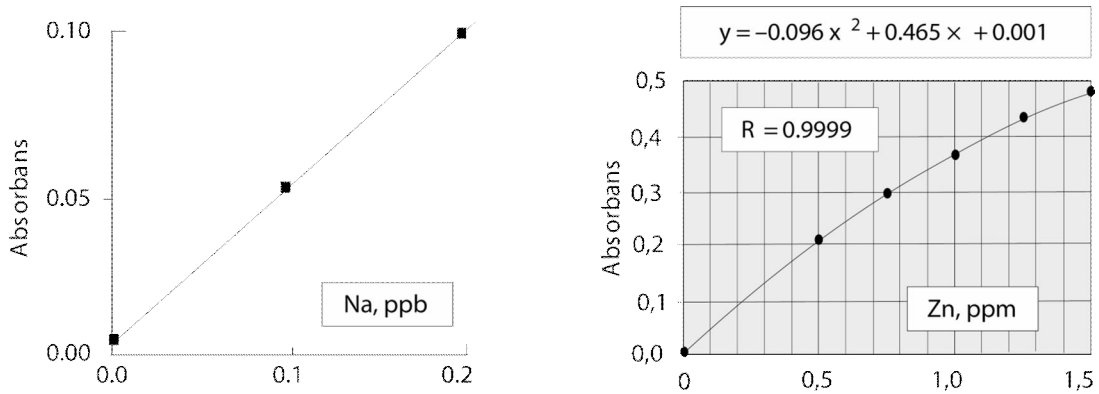
### **Atomik Absorpsiyonla Ölçüm**

Alevde elementlerin absorbanansı optik yol üzerinde bulunan  $N_0$  zemin seviyelerindeki atomların sayısına bağlıdır. Ölçümler standart çözeltiler ile bilinmeyen çözeltilerin karşılaştırılmasıyla yapılır.

$$A = k.C$$

Burada A absorbanansı, C elementin derişimi ve k verilen dalga boyunda her bir element için spesifik sabittir.

Metot Lambert–Beer bağıntısından çıkarılır ama molar absorpsiyon katsayısı  $\epsilon$  bu durumda hesaplanamaz. Alet örneğinin varlığında ve yokluğunda transmitans şiddeti oranıyla absorbanstan elde edilir. Doğrusallık sadece düşük derişimler için (tipik olarak  $3 \text{ mg L}^{-1}$ 'in altında) veya matriks etkisinin ihmal edilebilecek kadar olduğu çözeltiler için gözlenir. Metallerin absorpsiyonu moleküler absorpsiyon spektroskopisinde kullanılanlarla karşılaştırıldığında kalibrasyon eğrisini ve klasik protokolleri içermektedir. Eğer matriks kompleks ise standart ekleme metodu kullanılarak kalibrasyon eğrisinin geliştirilmesinde kullanılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. AAS'de kalibrasyon grafiklerinin örnekleri. Solda sub-ppb derişimlerinde düz kalibrasyon eğrisi sodyum ölçümü için Zeeman düzeltmeli alet ile donatılmış enstrümanla elde edilmiştir. Sağda yakıcı tip enstrümanla  $\text{mg L}^{-1}$  aralığında derişimlerde çinko için ölçüm grafiği ikinci derecedendir. İkinci grafik derişim arttığı zaman görülür absorbans uzun şekilde doğrusal sürmez AAS için kantitatif analiz yazılımları kalibrasyon eğrilerinin birkaç tipini sağlar.

## AAS için Temel Enstrümantasyon

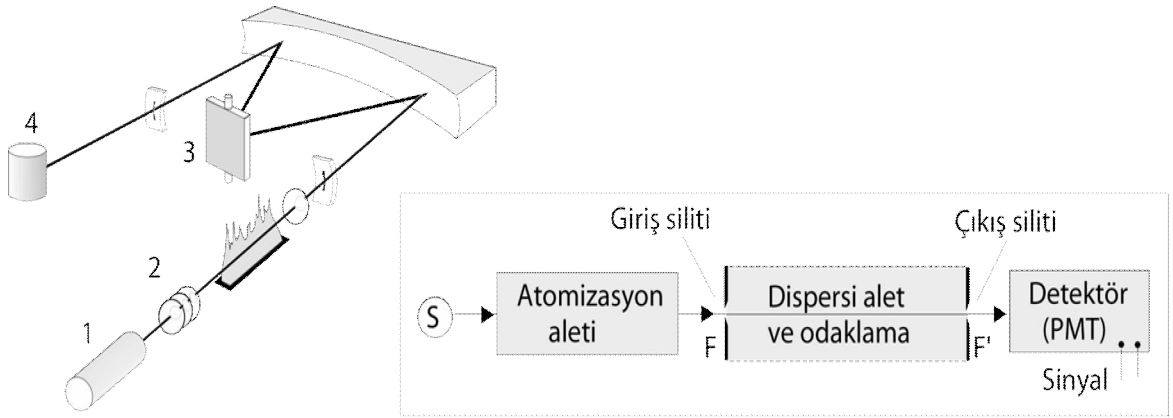
### Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 2.3'da görülmektedir. Zorunlu altı ana bileşenden oluşur; ışın kaynağı (ışık), alev atom hücresi, örnek giriş sistemi, monokromatör, dedektör sistemi ve okuyucu. Son zamanlardaki ticari enstrümanda bu altı parçanın hepsi kompakt, tezgâh tipi birim ve çoğunlukla kontrol için bilgisayarla bağlantılanmış halde örnek hazırlama istasyonu, veri indirgeyici ve yazıcı çıkışı ile birleştirilmiş halde bulunur .

En basit formunda, AAS tek ışık kaynaklı spektrofotometreye benzer. Optik şeması Şekil 3.3'te gösterilen, temel bir modeldir. AAS dört temel bileşen içerir; kaynak (1) den gelen ışık ışını içinde elementlerin bulunduğu yakıcı (2) içinden geçer, burda elementler

atomik hale getirilirler ve sonra ışın monokromatörün (3) giriş silitine odaklanır, burada çok yakın iç dalga boyları seçilir. Optik yol detektörün (4) giriş silitinde sonlanır.

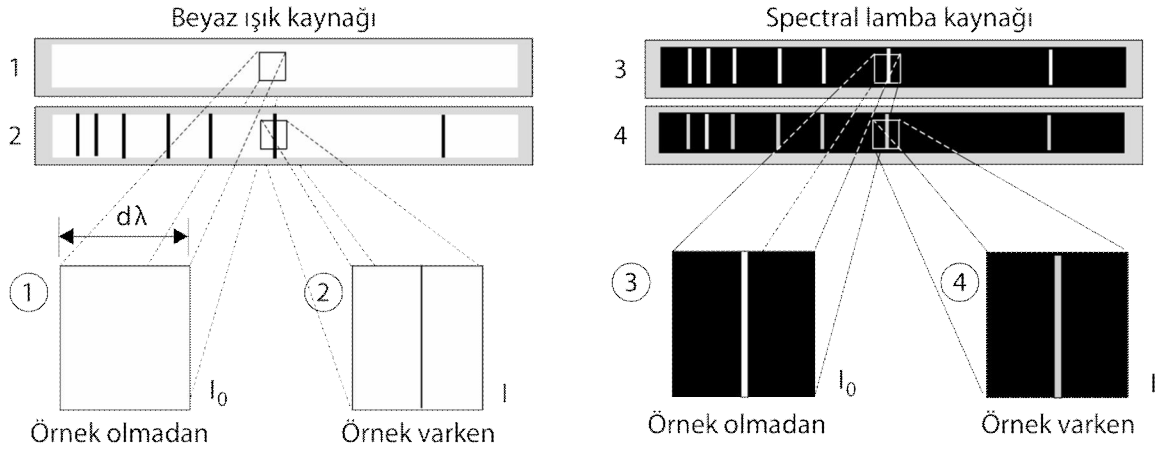
Eğer alevde örnek yoksa detektör dispersif sistemin giriş silitiyle seçilen spektral aralık içinde kaynak tarafından yayılan  $I_0$  ışık şiddetinin tümünü kabul eder.



Şekil 2.3. Bir tek ışın yollu atomik absorpsiyon aparatının aletsel bileşenleri. Model IL

157 (Termo Jarrell Ash) 1980'lerde kurulmuştur. 1. Kaynak (spektral lamba); 2. Atomik aerosolün sağlandığı alev başlığı; 3. Monokromatör yarıkları ve 4. Detektör (foto çoğaltıcı tüp). Kaynak dispersif sistemin girişine yerleştirilmiş silitle temizlenir. Çıkış siliti detektör camıyla bitişiktir. Spekturumun belirli olan yakın bant genişlikleri ( $\Delta\lambda$  0,2 ila 1 nm), ya çıkış silitinin genişliği ile yada giriş silitinin genişliği ile ayırt edilir.





Şekil 2.4. Sürekli ışık kaynağı (1 ve 2) ve bir lambanın spektral hatları (3 ve 4) ile AAS'de transmittans yoğunluklarının karşılaştırılması. Kare bölgesi PMT ile görülen dalga boyu aralığını tanımlar. PMT sinyali karedeki beyaz kısımlar arasındadır. Bu yolda “kaynak çözülürlüğü” Walsh ile aktarılan şekilde atomik absorpsiyonun ölçülerinden biri olarak görülebilir.

Değişimli olarak elementlerin varlığında detektör yoğunluk  $I$  azalmasını verir (Şekil 2.4). Eğer kaynak sürekli ışın yayıyorsa,  $I_0/I$  oranı yoğunlukla 1'e yaklaşacaktır. Çünkü absorpsiyon hatları çok iyidir ( $1 \times 10^{-3}$  nm). Kaynak sinyallerle doludur, çok yakın absorpsiyon bantları, ışınımına ait olan genişliğe karşın sadece bir dakika kadar görülebilir. Buna rağmen eğer kaynak ölçülecek elementin absorplama yapabileceği dalga boyunda emisyon yapacak şekilde seçilirse  $I_0/I$  oranı 1'den çok küçük hale gelir. İkinci durum daha tercih edildir çünkü karanlık zemine karşı ışın yoğunluğundaki küçük değişimlerin ölçümünde bu durum daha verimlidir ve şuanda kullanıla çoğaltıcı tüpler aşırı şekilde duyarlıdır.

## BÖLÜM 2

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. Cadde Tozu Örneklerinin Alınması

Cadde tozu örnekleri Kayseri'nin ana caddeleri üzerinden (Cumhuriyet Meydanı, Terminal, Huzurevi, Şeker Fabrikası, Kadir Has Şehir Stadyumu, Hunat Camisi, Erciyes Üniversitesi ve Organize Sanayi Bölgesi ) yolların karşılıklı kenarlarının en az 4-5 metrelik bölümünün süpürülmesiyle 30 adet örnek elde edildi. Alınan numuneler HNO<sub>3</sub> ile temizlenmiş ve kurutulmuş olan kilitli poşetlerde muhafaza edildi.

#### 4.2. Cadde Tozu Örneklerinin Elenmesi

Alınan örnekler açık hava ile temas ettirilmeden 200 mesh elekler kullanılarak elendi.

#### 4.3 Cadde Tozu Örneklerinin Analize Hazırlanması

Dörtleme yöntemiyle alınan cadde tozu örnekleri her bir örnek için üç paralel olmak üzere 1.00 g tartılarak falcon tüplere konuldu.

#### 4.4 Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması

Kullanılan bütün cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce deterjanla yıkandı. Daha sonra en az 24 saat süreyle derişik nitrik asitte bekletilerek malzeme üzerinde kalmış muhtemel kimyasal kirliliğin çözülmesi sağlandı. Derişik asitten çıkan malzemeler saf su ile iyice yıkanarak asitten arındırıldı ve etüvde kurutuldu. Bu işlem malzemenin her kullanımdan önce tekrar edilmek suretiyle, kullanılan laboratuvar malzemelerinden gelebilecek kimyasal kirliliği önlemek amacıyla yapıldı.

Yürütülen çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin analitik saflıkta olmasına dikkat edildi. Kimyasal maddelerden ve kullanılan laboratuvar

malzemelerinden gelebilecek metal kirliliğinin belirlenebilmesi için her işlem basamağında üç paralel olarak kör çalışma yapıldı.

#### **4.5 Kullanılan Aletler ve Kimyasal Malzemeler**

Yapılan analizlerde Perkin Elmer 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, Clifton marka sallayıcı, Hettich Rotofix 32, Germany model santrifüj ve Jenko 672 model pH- metre kullanıldı. Analizlerde destile saf su, analitik saflıkta CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>NOH.HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, HCl VE HNO<sub>3</sub> kullanıldı.

#### **4.6. Cadde Tozu Analizleri İçin Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi**

Ardışık ekstraksiyon toprak, sediment ve çamur örneklerinden metalleri kimyasal olarak ekstrakte eden bir analitik işlemdir. Ardışık “seçimli” ekstraksiyonun amacı farklı çevre şartları altında seçilen örneklerdeki metallerin, çözeltiliye alınmasıdır. Genellikle kullanılan bir ardışık ekstraksiyon işlemi kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı eser metalleri ayırmak için tasarlanmıştır.

Cu, Zn, Fe, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni gibi bazı ağır metaller eser düzeyde dahi toksik etkilere sahiptir. Bu nedenle bu metallerin fizikokimyasal formlarının, toprak örneklerindeki derişimlerinin tayini büyük önem taşımaktadır. Ardışık ekstraksiyon yöntemi toprak ve sedimentlerde eser elementlerin davranışlarını incelemek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Her ne kadar topraktaki eser elementlerin toplam derişimi kirlenme düzeyinin bir göstergesi olsa da, elementin biyolojik olarak bulunabilirliği ve hareketliliği hakkında açıklayıcı bilgi vermez. Ardışık ekstraksiyon teknikleri fizikokimyasal formları incelemek ve böylece elementlerin bulunabilirliğini etkileyen prosesleri daha iyi anlamak için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Bir bitkinin metali alabilmesi için öncelikle metalin bitkinin alabileceği çözünür bir formda bulunması gerekir. Aksi takdirde derişimi ne kadar büyük olursa olsun bitki açısından, bitkinin metali absorpsiyonu açısından, bir anlamı yoktur. O nedenle böyle analizlerde, toplam metal derişiminden ziyade farklı fizikokimyasal türlerin derişimlerinin tayini daha önemlidir.

Bazı metaller canlılar için belli derişimler dahilinde besleyici element grubunda iken, bunların aşırısı ise toksik etkiye sahiptir. Bazı metaller ise tüm canlılar için küçük yada büyük derişimlerde her zaman toksik etkiye sahiptir. Bu nedenle bir matriks içinde metalin hangi şartlar altında çözünür formlarda olacağı önemlidir.

Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile karşılaştırılabilir olması için Avrupa Birliği Referans Maddeler Komisyonu yöntemler arasında bir uyum sağlamak amacıyla, toprak ve sediment örneklerinin analizi için standart bir ardışık ekstraksiyon yöntemi hazırlamıştır.

Eski adı BCR yeni adı SM&T (The Standards Measurements and Testing Programme) olan bu yöntem, topraktaki ağır metal fraksiyonlarını sırasıyla; değiştirilebilir ve karbonatlara bağlı, indirgenebilir (Fe- ve Mn-oksitlere bağlı) ve yükseltgenebilir (organik maddelere ve sülfürlere bağlı) metaller olarak yalnız 3 basamakta değerlendirir. Kalıntı yalnız kuvvetli asit karışımlarında (ör. Kral suyu,  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$  asitler gibi) çözünebilir mineral fazdaki metalleri içerir.

Modifiye BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (1 g katı örnek için);

Ardışık ekstraksiyon yönteminin genel akışı şu şekildedir:

*1. Basamakta;* 40 mL 0,11 M CH<sub>3</sub>COOH alınarak 1 g örnek üzerine eklenir. Karışım 16 saat süreyle 22±2 °C'ye ayarlanmış sallayıcıda çalkalanır. Örnekler 3500 rpm' de 20 dakika santrifüj edilir. Çözelti kısmı dekante edilerek alınır ve buharlaştırılarak 1 M HNO<sub>3</sub> ile 10 mL' ye tamamlanır. Kalıntı 20 mL destile su eklenerek 15 dakika 3500 rpm'de santrifüj edildikten sonra, örnek kaybına sebep olmaksızın sıvı atılır. Bu işlemle suda çözünür, asitte çözünür ve karbonatlara bağlı metaller ekstrakte edilir.

*2. Basamakta;* 40 mL 0.5 M H<sub>2</sub>NOH.HCl (pH 1,5) alınarak 1. basamaktan kalan kalıntı üzerine eklenir. 16 saat süreyle 22±20C'ye ayarlanmış sallayıcıda çalkalanır. 3500 rpm' de 20 dakika süreyle santrifüj edilir. Çözelti kısmı dekante edilerek alınır ve buharlaştırılarak 1 M HNO<sub>3</sub> ile 10 mL' ye tamamlanır. Kalıntı 20 mL destile su eklenerek 15 dakika 3500 rpm' de santrifüj edilir ve üstteki sıvı atılır. Bu işlemle indirgenebilir formdaki Mn ve Fe-oksitlere bağlı metaller ekstrakte edilir.

*3. Basamakta;* Kalıntı üzerine önce 10 mL 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek oda sıcaklığında 1 saat süre ile elle çalkalanır. 85±2°C'de 1 saat kuruluğa yakın buharlaştırılır. Tekrar 10 mL 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek 85±2°C'de çözelti hacmi 1 mL kalana kadar buharlaştırılır ve üzerine 50 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> eklenerek 16 saat süreyle 22±2°C'ye ayarlanmış sallayıcıda çalkalanır. 3500 rpm hız ile 20 dakika süreyle santrifüj edilir ve üstteki sıvı atılır. Bu işlemle yükseltgenabilir formdaki metaller (sülfürlere ve organik maddelere bağlı) ekstrakte edilir.

4. *Basamakta*; Kalıntı üzerine önce 15 mL kral suyu eklenerek kuruluğa yakın buharlaştırma yapılır ve tekrar 10 mL kral suyu eklenerek aynı işlem tekrarlanır. Kalıntı 1 M HNO<sub>3</sub> ile mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü buharlaştırılarak 10 mL 1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alınır. Bu basamakta önceki üç basamakta ekstrakte edilemeyen metaller ekstrakte edilir.

Bu çok basamaklı işlem, ilgili tüm metallerin örnekten tamamen ekstrakte edilmesini sağlar. Tüm farklı basamaklardan elde edilen sonuçlar hesaplanır ve farklı şartlar altında doğru derişimleri tayin etmek için kullanılır. Ayarlama için kullanılan asidin ;

pH'sı,

Ekstraksiyon sıcaklığı

Ekstraksiyon süresi

gibi faktörler, örnekten ekstrakte edilen metalin derişimini kontrol eden kritik faktörlerdir.

(F1) **Asetik asit**: Tüm değiştirilebilir, asit ve suda çözülebilir metalleri ekstrakte etmek için.

(F2) **Hidroksilamin hidroklorür**: Tüm indirgenebilen metalleri ekstrakte etmek için.

(F3) **Hidrojen Peroksit**: Tüm yükseltgenen metalleri ekstrakte etmek için.

(F4) **Kral Suyu**: Tüm geride kalan, silikat yapısına bağlı olmayan metalleri ekstrakte etmek için.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandıktan sonra ağır metallerin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), indüktif eşlemeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-

AES) ve indüktif eşlemeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere ilaveten X-ışınları difraksiyon spektroskopisi (XRD) gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Bulunan sonuçlar:

HUZUREVİ  
ÖNÜ

	1.Basamak	2.Basamak	3.Basamak	4.Basamak
Cu	0,26±0,0087	0,92±0,03	3,42±0,144	11,28±0,335
Zn	8,8±0,052	9,98±0,144	13,55±0,174	30,97±0,11
Fe	22,38±0,617	216,5±0,463	186,1±0,613	4440±0,438
Pb	0	1,5±0,045	0,56±0,052	3,46±0,166
Ni	2,99±0,262	2,56±0,02	2,57±0,18	19,31±0,443
Cd	0	0,056±0,0066	0,1±0,0025	0
Co	0	0	0	2,64±0,00212
Mn	19,23±0,187	59,86±0,316	22,87±0,251	63,17±0,634
Cr	0	0	0,74±0,064	7,75±0,154

### KAYNAKÇA

1. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 50 s.
2. Tokaloğlu, Ş., 1997. Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
3. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 68 s.