İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESER ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİNDE MODİFİYE EDİLMİŞ NANO MALZEMELERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı Deniz SAATCI

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESER ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİNDE MODİFİYE EDİLMİŞ NANO MALZEMELERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı Deniz SAATCI
(509091029)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Kasım 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Aralık 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK
Prof. Dr. Esma TÜTEM

ARALIK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen, tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a ve çalışmalarımda bana yardımcı olan Aslı BAYSAL ve Mehmet KAHRAMAN'a, ayrıca hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Semin ATILGAN ve Sema GÜNDÜZ'e, ayrıca en zor anlarımda beni hiç yalnız bırakmayan Aycan AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bütün kararlarımda arkamda olan, ilgi ve sevgilerini her daim hissettiğim, babam Olcay SAATCI, annem Ruhiye SAATCI ve kardeşim Mete SAATCI'ya sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne, desteklerinden dolayı anabilim dalımızdaki tüm hocalarıma ve sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2011

Aslı Deniz SAATCI
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xi**
ÖZET ... **xiii**
SUMMARY ... **xv**
1. GİRİŞ ... **1**
2. ESER ELEMENT ANALİZİ ... **3**
2.1. Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi ... **3**
2.1.1. Bakır ... 5
2.1.2. Kurşun ... 5
2.1.3. Kadmiyum ... 6
2.2. Ayırma/Zenginleştirme Yöntemleri ... **7**
2.2.1. Ayırma/Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar ... 12
2.2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ... 13
2.2.3. Birlikte çöktürme ile ayırma ... 13
2.2.4. Uçurma ile ayırma ... 15
2.2.5. Elektrolitik ile ayırma ... 16
2.2.6. Katı faz ekstaksiyonu ile ayırma ... 16
2.2.6.1. İyon değiştiriciler ile ayırma/zenginleştirme ... 17
2.2.6.2. Eser elementlerin adsorpsiyonu ... 19
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ ... **21**
3.1. Absorpsiyonun Temel Kuralları ... **21**
3.2. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi ... **23**
3.2.1. Doğal hat genişlemesi ... 24
3.2.2. Doppler genişlemesi ... 25
3.2.3. Basınç genişlemesi ... 25
3.2.4. İnce yapı genişlemesi ... 25
3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ... **26**
3.3.1. Işın kaynakları ... 27
3.3.2. Atomlaştırıcılar ... 27
3.3.2.1. Alevli atomlaştırıcılar ... 28
3.3.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar ... 32
3.3.3. Monokromatörler ... 33
3.3.4. Dedektörler ... 34
3.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler ... **34**
3.4.1. Duyarlık ... 34
3.4.2. Doğruluk ... 34
3.4.3. Kesinlik ... 35
3.4.4. Gözlenebilme sınırı (DL) ... 35
3.4.5. Tayin sınırı (LOQ) ... 35
3.4.6. Dinamik aralık ... 35

3.5. Girişimler **36**
3.5.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri 36
3.5.1.1. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi 37
3.5.1.2. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi 37
3.5.1.3. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi 38
3.5.2. Spektral olmayan girişimler 38
4. DENEYSEL KISIM **41**
4.1. Kullanılan Cihazlar **41**
4.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler **42**
4.3. Sistamin ile Modifiye Edilmiş Nano Boyutta Altın ve Gümüş Kaplanmış TiO_2 Nanomalzemelerin Hazırlanışı **42**
4.4. Deneyin Yapılışı **43**
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **45**
5.1. Sistamin ile Modifiye Edilmiş TiO_2@Ag ve TiO_2@Au Nanopartiküllerin Karakterizasyonu **45**
5.2. Deney Şartlarının Optimizasyonu **47**
5.2.1. Analitin sorbente tutunmasına pH'ın etkisi 48
5.2.2. Sorbent miktarının etkisi 48
5.2.3. Çalkalama süresinin etkisi 49
5.2.4. Metal konsantrasyonunun etkisi 50
5.2.5. Bulamaç hacminin etkisi 50
5.2.6. Bulamaçın kararlılığı 51
5.2.7. Bulamaç çözelti çeşidinin etkisi 52
5.2.8. Yabancı iyonların etkisi 53
5.3. Analitik Özellikler ve Metod Validasyonu **53**
5.4. Tartışma **58**
KAYNAKLAR **61**
ÖZGEÇMİŞ **67**

KISALTMALAR

AAS	**:** Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi
FAAS	**:** Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi
ETAAS	**:** Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
WHO	**:** Dünya Sağlık Örgütü
SPE	**:** Katı Faz Ekstraksiyonu
ICP	**:** İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-OES	**:** İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometrisi
CS AAS	**:** Sürekli Işın Kaynaklı Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi
LOD	**:** Tespit Sınırı (Limit of Detection)
LOQ	**:** Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
OKL	**:** Oyuk Katot Lambası
UV Bölge	**:** Ultraviyole bölge
TiO_2	**:** Titanyum Dioksit
TiO_2@Ag	**:** Gümüş ile kaplı TiO_2
TiO_2@Au	**:** Altın ile kaplı TiO_2
TiO_2@Ag-sistamin	**:** Sistamin ile modifiye edilmiş gümüş kaplı TiO_2
TiO_2@Au-sistamin	**:** Sistamin ile modifiye edilmiş altın kaplı TiO_2
ppm	**:** Milyonda bir birim (Parts per million)
ppb	**:** Milyarda bir birim (Parts per billion)
CRM-WW	**:** Sertifikalı Referans Madde-Atık Su (Certified Reference Material- Waste Water)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri 30
Çizelge 4.1: Pb, Cd ve Cu lambaların kullanılan akım değerleri, dalga boyu ve slit aralığı 41
Çizelge 5.1: Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta gümüş ve altın kaplanmış TiO_2 için toplam bulamaç hacminin Cu, Cd ve Pb alıkonması üzerine etkisi. 52
Çizelge 5.2: Farklı bulamaç çözeltilerinin sistamin ile modifiye edilmiş altın ve gümüş kaplı TiO_2 alıkonmasına etkisi 53
Çizelge 5.3 : Yabancı iyonların TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin'de Pb, Cu ve Cd alıkonması üzerine etkisi 54
Çizelge 5.4 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta altın veya gümüş kaplanmış TiO_2 sorbentleri için Cu, Pb ve Cd elementlerinin geliştirilen metoda göre LOD (3s) ve LOQ (10s) değerleri 54
Çizelge 5.5 : CRM-WW sertifikalı atık suda Pb, Cu ve Cd geri kazanım değerleri . 55
Çizelge 5.6 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta gümüş kaplanmış TiO_2 ile ayırma/önzenginleştirme yaparak farklı yerlerden alınmış deniz sularında Cu, Pb ve Cd tayini 56
Çizelge 5.7 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta altın kaplanmış TiO_2 ile ayırma/önzenginleştirme yaparak farklı yerlerden alınmış deniz sularında Cu, Pb ve Cd tayini 57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : (a)Tek ışın yollu(b)çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi... 26
Şekil 3.2 : Genel bir alev atomlaştırıcı 28
Şekil 3.3 : Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler. 30
Şekil 3.4 : Ön-karıştırmasız yakıcı 31
Şekil 3.5 : Ön-karıştırmalı yakıcı..... 32
Şekil 3.6 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması. 33
Şekil 3.7 : Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi 38
Şekil 3.8 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması. 39
Şekil 4.1 : Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta gümüş kaplanmış TiO_2 43
Şekil 4.2 : Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta altın kaplanmış TiO_2 44
Şekil 4.3 : Eser element analizi için genel prosedür..... 44
Şekil 5.1 : TiO_2@Ag (a) ve TiO_2 (b) nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu..... 45
Şekil 5.2 : TiO_2@Ag (a) ve TiO_2 (b) nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu 46
Şekil 5.3 : TiO_2 (a) ve TiO_2@Ag (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları..... 46
Şekil 5.4 : TiO_2 (a) ve TiO_2@Au (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları..... 47
Şekil 5.5 : Sistamin ile modifiye edilmiş (a) altın kaplı TiO_2 (b) gümüş kaplı TiO_2 üzerine 1,0 mg/L Cu, Cd ve Pb adsorbsiyonun pH ile değişimi 48
Şekil 5.6 : Sistamin ile modifiye edilmiş (a) gümüş kaplı TiO_2 (b) altın kaplı TiO_2 sorbent miktarlarının Cu, Cd ve Pb iyonlarının alıkonmaları üzerine etkisi 49
Şekil 5.7 : Çalkalama süresinin, pH 8'de sistamin ile modifiye edilmiş a) gümüş kaplı, b) altın kaplı TiO_2 üzerinde 1 ppm Cu, Cd ve Pb alıkonmasına etkisi 49
Şekil 5.8 : Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta gümüş ile kaplanmış TiO_2'in farklı konsantrasyonlarda a) bakır, b) kadmiyum ve c) kurşun alıkoyma etkisi 50
Şekil 5.9 : Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta altın ile kaplanmış TiO_2'in farklı konsantrasyonlarda a) bakır, b) kadmiyum ve c) kurşun alıkoyma etkisi 51

ESER ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİNDE MODİFİYE EDİLMİŞ NANO MALZEMELERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Eser elementler, insan ve hayvan dokularında kilogram başına miligram veya daha az bulunan elementlerdir. Günümüzde giderek artan çevre kirliliği sonucu çeşitli örneklerde eser miktarda metal tayini önem kazanmıştır. Doğal sularda, biyolojik örneklerde ve gıda örneklerinde ağır metal iyonlarının tayini analitik kimyada oldukça önemlidir. Ancak, düşük derişimlerinden ve matriks etkisi gösteren türlerden dolayı, örnekler içindeki eser metallerin doğrudan tayini zordur. Bu nedenle; örnek, analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu temeline dayanan ayırma ve önderiştirme, önemli ve pratik bir uygulamadır.

Bu çalışmada, eser miktarda kurşun, bakır ve kadmiyum, ayrılması ve önderiştirilmesi için katı faz ekstraksiyonu ve bulamaç analiz metodunu birleştiren yeni bir yöntem uygulanmıştır. Sistemin ile modifiye edilmiş, gümüş ve altın kaplı titanium dioksit nanoparçacıkları katı faz olarak kullanılmış, bulamaç yöntemi ile alevli atomik absorpsiyon spektrometrisinde eser elementler tayin edilmiştir. Batch tekniği kullanılarak eser elementlerin katı faza tutunması sağlanmıştır ve bulamaç halinde direk analiz edilmiştir. Elüsyon basamağının elimine edilmesiyle birçok risk ortadan kaldırılmıştır. Sorbent miktarı, pH etkisi, bulamaç hacmi, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi araştırılmıştır. Koşullar optimize edildikten sonra, kurşun, bakır ve kadmiyum %95 güven sınırları içerisinde sertifikalı atık su örneklerinde ve standart eklenmiş deniz suyu örneklerinde geri kazanılmıştır. Bu çalışmada elüsyon basamağı ortadan kaldırıldığı için, çok hızlı ve kolay bir tekniktir.

SEPERATION AND PRECONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY USING MODIFIED NANOPARTICLES

SUMMARY

Trace elements are found in human and animal tissues in miligram per kilogram or less. Today, because of growing environmental pollution, determination of trace metal ions in various samples has gained importance. For analytical chemistry, trace metal ion determination in natural water, biological and food samples is important. However due to their low concentration and coexistence of matrix species, it is difficult to determine trace metals in their samples directly. Therefore, some methods were developed for preconcentration and separation of analyte.

In this study, a new technique, which combines solid phase extraction and slurry method, is used for separation and preconcentration of lead, copper and cadmium. Silver and gold-coated titanium dioxide nanoparticles modified with cysteamine are used as a solid phase. Their determination by slurry analysis was done via flame atomic absorption spectrometry. The ions were adsorbed via a conventional batch technique, and the ion-loaded slurry directly introduced into the spectrometer, thereby eliminating a number of drawbacks. The effects of pH, amount of sorbent, slurry volume, sample volume and other ions on the recovery were investigated. Under optimized experimental conditions, copper and lead could be recovered within the 95% confidence level in certificated waste water, but also in spiked sea water samples. In this study, since elution was eliminated, this technique was fast and simple.

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan nüfus ve endüstrileşmeyle birlikte, doğal kaynaklarımız tüketilmekte, üretim ve tüketim artıklarıyla da çevre kirletilmektedir. Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller, göller, nehirler, körfezler ve okyanuslar ile bunların sedimentlerine geniş şekilde yayılmıştır. Ayrıca, nükleer endüstriden çevre kirliliği çalışmalarına, insan sağlığından uzay ve yarı iletken teknolojisine kadar eser düzeydeki metal iyonlarının analizi, birçok alanda önemli bir uygulama alanı bulmaktadır.

Eser elementler, bulundukları ortamda çok küçük derişimde oldukları için ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Uygun bir ortamda eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek olmalı ve ortam eser tayinine etki etmemelidir.

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) eser elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde en büyük sorun, tayin edilecek analit konsantrasyonunun çok düşük olması ve matriks ortamından kaynaklı girişimler nedeni ile tayinin doğru yapılamamasıdır. Girişimlerin engellenmesi ve analit konsantrasyonun tayin sınırının üstüne getirilmesi amacı ile ayırma/ön-zenginleştirme metotları yaygın olarak kullanılmaktadır (Armağan, 2000; Mizuke, 1986; Mincezweski ve diğ. 1982). Ancak bu tekniklerin hepsinde uygulanan elüsyon basamağı eluentlerden gelen, yüksek ve düzeltilemeyen kör değerlerine, değişken geri kazanımlara, duyarlılığa ve ayrıca laboratuarın ve atmosferin kirlenmesine neden olmaktadır. Bu yüzden hassaslık, doğruluk, gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü gibi analitik performansı etkileyen parametreler doğrudan elüsyon basamağı ile ilgilidir. Buna rağmen, elüsyon basamağını ortadan kaldıran ayırma zenginleştirme metodları çok kısıtlıdır. Bu metotlarda öncelikle analiz edilecek element bir sorbente tutturulur ya da klasik yöntemlerle birlikte çöktürülür. Daha sonra sorbent ya da taşıyıcı çökelti bulamaç metodu ile ya da katı olarak analiz

edilir. (Bakircioglu ve diğ., 2000; Nukatsuka ve diğ., 2004; Baysal ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2001; Zhang ve diğ., 1999; Alves ve diğ., 2001).

Bulamaç tekniğinde, elüsyon basamağı atlandığı için zaman kaybı olmaz ve deney daha kısa sürede tamamlanır. Katı fazın dispersiyonu için kullanılan sıvı faz insan sağlığı ve çevre için zararlı değildir. Bulamaç hacmi elüsyon sonunda oluşacak hacimden daha az olduğu için analit daha konsantredir. Bu metodun en önemli parametresi analiz boyunca örneğin homojen ve kararlı bir şekilde kalmasıdır. Günümüzde ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırmak, eser metalleri matriksten ayırmak ve zenginleştirmek için serbest veya bir materyal üzerine tutundurulmuş nanomalzemelerden de adsorban olarak analitik çalışmalarda yararlanılmaktadır (Baysal ve diğ., 2009; Afzali ve diğ., 2010; Gündüz ve diğ., 2010; Ding, 2006; Tüzen ve Soylak, 2007a; Suleiman ve diğ., 2007; Zheng ve diğ., 2005; Lui ve Liang, 2008; Qing ve diğ., 2003; Liang ve diğ., 2003; Cui ve diğ., 2007).

Bu çalışmada, kurşun, bakır ve kadmiyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için katı faz ekstraksiyonu ve batch metodunu esas alan bir zenginleştirme metodu geliştirilmiştir. Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta altın ve gümüş kaplanmış TiO_2 nanomalzemelerin; adsorban madde olarak, metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi ayırma/zenginleştirmesinde kullanılması amaçlanmıştır. Bu nedenle öncelikle nanoboyutta altın ve gümüş kaplı TiO_2 nanomalzemeler sentezlenip, bunlar metal iyonlarını tutabilmeleri için sistamin ile modifiye edilmiş ve sonrasında çalkalama (batch) metodu ile katı fazda toplanan analitler bulamaç tekniği kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemi etkileyen pH, sorbent miktarı, metal konsantrasyonu, bulamaç hacmi ve konsantrasyonu gibi değişkenler ve miktarları taranıp yöntem optimize edilmiştir. Bulamaç yönteminde, parçacıkların nebülazatörü tıkama riski nedeniyle alevli AAS (FAAS) de bu metod çok tercih edilmez. Ancak yapılan çalışmada sorbent nanoboyutta olduğu için bu risk de ortadan kaldırılmıştır (DeAlmeida ve diğ., 1997; Pereira ve diğ., 2002; Araujo ve diğ., 2007). Deney koşullarının optimizasyonu ile kantitatif geri kazanımlar sağlanmıştır. Ayrıca, yabancı iyonların varlığında ve sertifikalı atık su numunesi matriksi içinde analitler tayin edilmiştir.

2. ESER ELEMENT ANALİZİ

2.1. Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi

Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolden çevre kirliliğine kadar birçok alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Mizuike, 1983; Vandecasteele ve Block, 1997; Armağan, 2000).

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. İlk eser element tayini 1879'da Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik deneyidir. Eser konsantrasyon olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı, atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, gaz kromotografisi, kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, $\%10^{-1}$-10^{-2}, çok seyrek olarak da $\%10^{-3}$ eser olarak kabul edilirken 1950'de $\%10^{-3}$-10^{-5}, 1965'de ise $\%10^{-6}$-10^{-8} eser olarak belirtilmiştir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm ($\%10^{-4}$) ve milyarda ppb ($\%10^{-7}$) tanımları verilmiştir (Kaiser, 1973). Bugünkü yaygın kullanım

şekline göre ise $\%10^{-2}$-10^{-6} konsantrasyon aralığı eser, $\%10^{-6}$'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra-eser olarak bilinmektedir.

Normal bir insan vücudunda beş ana elementin (karbon, hidrojen, oksijen, azot ve fosfor) organik bileşikleri ile kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, kükürt ve klor gibi elementler vardır. Bunların dışında kalan elementlerin toplamı, 70 kg gelen bir insanda ancak 10 g civarında olup bu elementlere eser elementler denir. Son araştırmalar 11 element dışında 40-50 kadar elementin de insan vücudunda bulunduğunu göstermiştir. Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Son yüzyılda bu elementlerden 20 kadarının yaşamsal önemi anlaşılmıştır. Diğerlerinin ise işlevleri, vücuda giriş şekilleri, yarar ve zararları henüz tam olarak, anlaşılamamıştır. Ancak bazı elementlerin vücuda alerjik, toksik ve kanserojen etki yaptıkları da kesin olarak anlaşılmıştır.

Eser elementlerin sınıflandırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve üç şekilde sınıflandırılmıştır. Bunlar;

Asıl eser elementler: Bakır, bor, çinko, demir, iyot, klor, kobalt, mangan, molibden.

Muhtemel eser elementler: Flor, krom, nikel, selenyum, vanadyum

Destekleyici eser elementler: Brom, lityum, silikon, kalay, titanyum

Eser elementlerin sınıflandırılması ancak 1970'li yıllarda tamamlanabilmiştir, çünkü belirlenebilmeleri için gereken teknoloji bu yıllarda gelişebilmiştir. Bir elementin gerçekten gerekli olduğunu göstermek zor bir iştir; ama bir elementi gerekliler listesinden çıkarmanın gerçek bir temeli yoktur. Dünya kabuğunda bulunan 88 elementin sadece 12 tanesinin canlıların metabolizmasıyla bir ilişkisi yoktur. Bunlar asal gazlar ve kuvvetli radyoaktif elementlerdir.

Eser elementlerin absorpsiyonları, bağırsak (intestinal) sisteminden olmaktadır. Plazmada taşınmaları spesifik bir proteine ya da albümine bağlanarak gerçekleşmektedir. Vücuttan atılmaları ise başlıca gastrointestinal yolla, özellikle safra ile olmaktadır. Ayrıca böbrekler ve ter bezleri kullanılarak da atılabilmektedir (Ezer ve Laçin, 2005).

Aşağıda bu çalışmada analiz edilen eser elementlerden bahsedilmiştir:

2.1.1. Bakır

Bakır, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için yaşamsal önemi en yüksek eser elementlerden biridir. Biyolojik sistemlerde hem 1+ hem de 2+ elektronik halde bulunmaktadır. Bu temel özellik sayesinde bakır içeren enzimler moleküler oksijen ile bağlanarak indirgenme–yükseltgenme reaksiyonlarında yer alırlar. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Örnek olarak bakır klorürden hazırlanan "Bordo Bulamacı" yosun ve mantarları öldürürken ve bazı bakterilere karşı mücadelede kullanılırken gelişmiş bitkilere bir zarar vermez.

Bakır eksikliği demir absorbsiyonunu zayıflatır ve şiddetli bakır eksikliği anemi hastalığını beraberinde getirir. Ayrıca bağ dokusu hasarıyla osteoporos olur, saç ve deride renk kaybı gözlenir. Hayvanlarda ise anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir. Tavsiye edilen, güvenli ve yeterli alım günde 1,5 – 3,0 mg olarak belirtilmektedir.

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamanın artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Kusturucu olarak yüksek miktarda bakır alınırsa öldürücü olur. Ayrıca kan diyalizi yaptıranların eser bakırdan bile korunması gerekir. Kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. İçme sularında 0,05- 1,5 mg/L WHO'ında belirlendiği sınır değeri olup, bazı ülkelerde sınırlama yoktur. (İnce ve diğ, 1992; Shkinev ve diğ, 1989; Soylak ve diğ, 1997; Dökmeci, 1988).

2.1.2. Kurşun

Kurşun, korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır. Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında kullanılmaktadır. Kurşun dioksit (patlayıcı fitili olarak), kurşun klorür, tetraetil ve tetrametil kurşun (benzine katkı maddesi olarak) gibi birçok bileşiği de sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır (Dündar ve Aslan, 2005). Uzun yıllardan beri kurşunlu malzeme kullanıldığı halde, çoğu bileşiği suda çok az

çözündüğü için ve absorpsiyonun az olması nedeniyle zehir etkisinin önemi üzerinde fazla durulmamıştır. Çünkü bu tür maddeler çok ender akut zehirleme yapar. Ama "kurşun şekeri'' olarak bilinen kurşun asetatın yüksek çözünürlüğü ve organizma tarafından kolay absorblanması nedeniyle 10-20 gramı insanı öldürebilir. Düşük derişimde ve az miktarda bile uzun süre alındığı zaman kronik zehirleme yapması kurşun için karakteristiktir.

Son yıllarda kurşunun gerçek tehlikesinin buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun ve bileşikleriyle çevre kirlenmesi olduğu, kurşunlu benzinlerin de bunda büyük paya sahip olduğu anlaşılmıştır. Benzin katkısı olarak kullanılan tetra etil ve tetra metil kurşun en toksik kurşun bileşikleridir. Bunlar yağda çözünerek kolaylıkla deri ve kana geçtikleri için çok tehlikelidir. Ama korkulanın aksine kurşunlu benzinin tetra etil kurşun ve tetra metil kurşun gibi zehirli olmadığı, benzinden kaynaklanan zehirlenmeye rastlanmadığı birçok araştırıcı tarafından belirtilmektedir. Buna sebep ise benzin içinde ancak % 0,05 oranında tetra etil ve tetra metil kurşun vardır ve bu da yanma olayında başka bir kurşun bileşiğine dönüşür.

Tetraetil kurşun zehirlenmesi, merkezi sinir sistemini etkileyerek yorgunluk, uykusuzluk ve ileri safhada işitme-görme bozukluğu, kramp ve komaya hatta ölüme neden olur. Ölüm olmayan ağır zehirlenmede iyileşme haftalar, aylar alabilir. Anorganik kurşun bileşikleri ve metalik kurşunla zehirlenmeler daha az zararla atlatılabilir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre kurşun ikinci sınıf kanserojen maddeler grubundadır ve içme sularında kurşun sınır değerini 0,005 mgPb/L olarak belirlemiştir (Url-1).

2.1.3. Kadmiyum

Kadmiyum doğada başta çinko olmak üzere çeşitli mineral filizlerinde bulunan ve endüstride yoğun kullanımı olan bir metaldir. Endüstride; elektrolizle kaplama ve galvanizleme süreçlerinde (antikorrozif), boya pigmenti ve plastiklerde, nikel-kadmiyum pillerinde, seramik ve cam yapımında kullanılmaktadır. Kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılmasının sonucu olarak, bu toksik metalin hava, su ve toprak yoluyla gıda maddelerine geçme oranının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Suda çözünme özelliği diğer ağır elementler içersinde en yüksek olanıdır. Bu sebeplerle, su örneklerinde kadmiyum analizi ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça fazladır (Borba da Silva ve diğ, 2003).

Kadmiyumun tehlikesi, daha çok erime noktasının altında bile uçucu olmasından ve kolaylıkla oksitlenerek kadmiyum oksit dumanı oluşturmasından kaynaklanır. Diğer birçok kadmiyum bileşiğinin zehir etkisi de dumana göre daha az olup, asıl dikkat edilmesi gereken gümüş kaynak lehimi yapımında ve metal yüzeylerin kadmiyum kaplanmasında metal eritme ve ısıl işlemlerde kadmiyum oksit dumanının oluşturulmamasıdır (Battaloğlu, 2007; Narin, 1996). Kırmızı kahve renkli kadmiyum oksit dumanı metalik ve tatlı kokulu olup, solunursa kuru öksürük, susuzluk hissi, mide bulantısı ve kusmaya neden olur. Havada 1 mg/m^3'ü bile hayatı tehdit edici zehirlenmeye neden olur. İnhalasyonla kronik maruziyet kronik bronşit, fibrozis ve amfizem gelişimine neden olur. Gerek akut gerekse kronik maruziyetlerde kadmiyum böbrek tübüllerinde, metallotionein sentezini arttırır ve kompleks halinde birikir. Tedavisinde, klinik kullanım için onaylanmış bir şelasyon tedavisi yoktur.

2.2. Ayırma/Zenginleştirme Yöntemleri

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya major 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. Ancak, 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 analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır (Elçi, 1983).

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,

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

3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,

4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması.

Eser element analizi; numune hazırlanması (numune alma, taşıma, depolama, homojenize etme, toz haline getirme, kurutma, filtrasyon, eleme), çözme, zenginleştirme, analiz ve data proses aşamalarını içerir.

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

Eser elementlerin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere önderiştirme veya zenginleştirme denir. Zenginleştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir (Mizuike, 1983; Vandecasteele ve Block, 1997).

Zenginleştirme yönteminin seçiminde aşağıdaki noktalara da dikkat etmek gerekmektedir:

1. Ayırma yönteminin seçimliliği,
2. Analiz edilecek elementin ayırma sonrası analizi için gerekli işlemlere ayırma yönteminin uygunluğu,
3. Ayrılacak eser elementin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
4. Ayırma için istenilen süre,
5. Ayırmayı izleyen analiz yöntemi,
6. Analiz edilecek numune sayısı,
7. Analizi istenen eser element sayısı,
8. Laboratuar imkânı ve maliyet.

Örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak eser metal çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro- mikro ayırma).
2. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro- Makro ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser element analizinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle yapılan analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur:

1- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

2- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.

3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır. Bunun sonucu olarak doğruluk artar.

5- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

6- Seçimlilik artar.

Önderiştirme ve ayırma için; buharlaştırma, sıvı sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme (Tüzen ve diğ., 2009), adsorpsiyon (Xingguang ve diğ., 2003), katı faz ekstraksiyonu

ve iyon değiştirme (Pohl, 2009; Parham ve diğ., 2009; Sadeghi ve Sheikhzadeh, 2009) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler bazı biyolojik ve su örnekleri için uygun değildir. Çünkü yüksek hacimli örnekler gerektirirler. Buharlaştırma işlemi önderiştirme için kullanılan en basit yöntemdir. Ancak bu yöntemde hedef metalin yanında diğer metallerin derişimi de artacağından engellemeye sebep olur ve yöntemin seçiciliği azalır. Bu nedenle buharlaşma ile önderiştirme yöntemi çok tercih edilmez.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde geri kazanma verimi, zenginleştirme katsayısı, kontaminasyon ve kayıplar, uygulanabilirlik ve numunenin miktarı gibi kriterler oldukça önemlidir. Bunlarda birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R'dir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = \left(Q / Q_0 \right) \times 100 \qquad \textbf{(2.1)}$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır, fakat uygulamada %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarla çalışıldığında, %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir (Minzuike, 1983). İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır (KT/M) ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$KT/M = \frac{\left(CT/CM \right)}{\left(QT/QM \right)} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Burada; M matriksi, T'de söz konusu eser elementi göstermek üzere,

QT ve QM : Numunedeki T ve M' nin miktarı,

CT ve CM : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M' nin miktarıdır. (Narin, 1996; Divrikli, 1997; Erdoğan, 2005; Sungur, 2006)

Üçüncü kriter olan örnekteki analitin kontaminasyon ile kirlenmesi veya kaybı olasılığı sebebiyle, numunelere uygulanacak her türlü analiz öncesi işlem büyük

önem kazanmaktadır ve gerekli hassasiyetle yapılmalıdır. Eser bileşenler küçük miktardaki kontaminasyonlardan bile büyük ölçüde etkilenmekle birlikte adsorpsiyon, çökme gibi yollarla eser miktarlarda element kaybı çok ciddi hatalara neden olmaktadır. Eser element analizinde, zenginleştirme işlemi sırasında kontaminasyon laboratuvar atmosferinden, reaktiflerden, kullanılan kap ve aparatlardan ve analiz yapan kişiden kaynaklı olabilir.

Bir diğer kriter uygulanabilirliktir. Eser element analizinde eser elementlerin daha az kaybı ve daha az kontaminasyonu amaçlandığı için zenginleştirme işlemi basit ve hızlı olmalıdır. Eser element analizinde, analiz öncesi işlemlerden mümkün olduğunca kaçınıp, direk yöntemler kullanılmalıdır. Ancak katı numuneler sadece grafit fırın tekniği ile doğrudan tayin edilebilir. Tayinlerin büyük kısmında, başlangıç basamağı olarak örneğin çözülmesi ve özümlenmesi (digestion) gereklidir. Bu durumda özellikle uçucu bileşik oluşturan elementlerin buharlaşma nedeniyle eritiş deneyleri daha risklidir, ayrıca asitte çözmeler de problemlidir. Buharlaştırma kayıplarına karşı en güvenilir yol çözmeyi basınç altında ve kapalı sistemde yapmaktır. Ayrıca son yıllarda bulamaç yöntemi, elusion basamağı atlandığı için tercih edilen bir metottur.

En son kriter ise numune miktarı olarak tanımlanır. Eser element analizinde numune miktarı, istenilen eser element konsantrasyonuna ve ölçüm tekniğinin tayin sınırına bağlıdır. Eser elementleri ng/g veya µg/g seviyesinde zenginleştirmek için katı numuneler 0,1–10 g arasında ve sıvı numuneler ise 10-1000 mL arasında alınır. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar artar. Özellikle µg/L veya ng/g mertebesinde ve daha az konsantrasyonlarda sistematik hata riski çok önemlidir. Bu hatalar numune muamelesi ve ön-işlem basamaklarında ortaya çıktığı için teşhisi zordur. Sonuçların kontrol edilebilmesi için çeşitli bağımsız analitik teknikler uygulamak ve laboratuarlar arası karşılaştırmalar yapmak gerekir.

Doğruluktan emin olmak için ise aynı örneğin çeşitli tekniklerle yapılan analizleri ile arasında iyi bir uyumun olup olmadığına bakılır.

Yüksek saflıktaki metaller ve bileşikler pahalı olduklarından küçük miktarlarda temin edilebilir. Modern enstrümentasyon teknikleri ile miligram numunelerdeki ng/g veya µg/g seviyesindeki eser elementlerin tayini yapılabilir. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektometri, optik emisyon spektrometri ve akış enjeksiyon

sistemlerinde çok küçük numune miktarlarıyla çalışılabildiğinden, zenginleştirme sonrası numune miktarı ne kadar az olursa yöntemin duyarlılığı ve kesinliği artar. Çok küçük numune çözeltileri ile çalışıldığında, reaktiflerden ve zamandan tasarruf edilebildiği gibi deneysel atıklar da en aza iner. Ancak mikro seviyedeki analizlerde çok büyük tecrübe ve dikkat gerekmektedir.

2.2.1. Ayırma/zenginleştirme yöntemlerindeki sınırlamalar

Küçük konsantrasyonlardaki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir (Vandecasteele ve Block, 1997; Armağan, 2000):

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100'den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, araştırıcının dikkatsiz çalışması, tam olamayan ayırma ve çalışmada kullanılan malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe, farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek " kör deneme " yapılır.

Tekniğin Basitliği ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar. Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok

pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kontaminasyon riskini artırır.

2.2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma/zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Ekstraksiyon işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının bağıl büyüklüğü olarak tanımlanan ekstraksiyon verimliliği, dağılma katsayısı (ekstraksiyon katsayısı) D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun (bulunan bütün türlerinin derişimi, ΣC_0) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna (ΣCaq) oranıdır.

$$D = \sum C_0 \Big/ \sum C_{aq} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Analitik amaçlarla %99 ekstraksiyon verimi yeterlidir. Ekstraksiyon yönteminin uygulamalarında ya ana bileşen organik faza geçip ortamdan uzaklaşırken, eser elementler sulu fazda bırakılır ya da sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulama şekli ikincisidir.

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskelenme), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişikliklerden yararlanarak sağlanır.

2.2.3. Birlikte çöktürme ile ayırma/ zenginleştirme

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltideki eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan miligram düzeyindeki inorganik (hidroksitler, sülfürler,

kısmen oksitler) veya organik (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Çöktürme metotlarının elementlerin ayrılmasında kullanımı, sulu çözeltilerde bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Birlikte çöktürmenin mekanizması, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve deneysel şartlara bağlıdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı bir çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmeli ve yıkanabilmelidir.

2. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

3. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.

4. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır (Rowley ve diğ., 1984; Al-Asheh ve Banat, 2000). Karışık kristal oluşumu (Inclusion), toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonların, birlikte çöken iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. Hapsetme (occulusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir. Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle,

yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötraliteyi sağlamak için de adsorplanır.

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olan birisi ile oluşturulup, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-ışını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır.

2.2.4. Uçurma ile ayırma/zenginleştirme

Yöntem kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygundur. Ancak inorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

Bu zenginleştirme yönteminde matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar. Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak yapılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren yarı metallere uygulanır.

AAS, AES ve AFS (Atomik Floresans Spektroskopisi)'de kullanılan Hidrürüne çevirme (As, Hg, Se, Sb, Te için), dc ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu, uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS) ile de matriks ayrılması yaygındır.

Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında

bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfirik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerinin kaybını azaltır.

Bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar:

1. Bazı elementler elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolabilirler veya buharlaşmanın yapıldığı yüzeye adsorbe olurlar.

2. Eğer örneğin, toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse, uçurma sonucu zenginleşerek tolere seviyesinin üzerine çıkar ve hatta bazı bileşiklerin çözünürlükleri aşılarak çökelti oluşumu gibi yok olmalar gözlenebilir.

3. İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak fazla zaman alabilir ve dolayısıyla kontaminasyon riski artar.

4. Uçurma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeyli tortunun tayin elementini adsorplama riski büyüktür.

2.2.5. Elektrolitik ile ayırma/zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için elektroliz de uygun bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.2.6. Katı faz ekstraksiyonu ile ayırma/zenginleştirme

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılamaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu dışında santrifüj etme, süzme, distilasyon gibi diğer önemli ekstraksiyon metotları da benzer sakıncalara sahiptir.

Bu metotlara alternatif olarak, 1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) metodu kullanılmaya başlandı. Bu yöntem, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine

çeşitli tutucu maddelerin (adsorban) doldurulması ve sıvı numunelerin, ayırma, zenginleştime amaçlarıyla hazırlanmış olan bu kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifolları yardımıyla da yapılabilir. Katı faz ekstraksiyon metodunda kolondan geçirilme sırasında numune molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal ve fiziksel bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhengi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Ayrıca iyon değiştiriciler ile ayırma/zenginleştirme ve eser elementlerin adsorpsiyonu da katı faz ekstraksiyonu ile ayırma/zenginleştirme başlığı altında incelenebilir.

2.2.6.1. İyon değiştiriciler ile ayırma/zenginleştirme

İyon değiştiricilerin kullanıldığı bu teknik, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olabilirler. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Zeolitler genel olarak $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ formülüne sahip olup yapılarındaki

Na^+ iyonları Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahiptir. Organik olanlar ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimer maddelerdir. Katyonik ($-SO_3H$, -COOH ve – OH gibi fonksiyonel gruplar içerenler) ve anyonik ($-NR_3^+$, $-NR_2^+$, -NRH ve NH_2 gibi gruplar içerenler) değiştiriciler olarak ikiye ayrılır.

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

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

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlar;

1. Çalkalama (Batch) Metodu: Uygun pH 'daki belli miktar numune çözeltiye belli miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Birçok uygulamada reçine tarafından alıkonma oranı %100'dür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçine filtre edilerek tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılmış olarak geri kazanılır.

Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğin az olması gibi dezavantajları olsa da çoğunlukla herhangi bir reçinenin numunedeki tayin edilecek eser elemente uygunluğu için yapılacak ön denemeler ve deneysel kriterlerin tespiti (adsorpsiyon pH aralığı, elusyon pH, çalkalama süresi vb.) için daha uygundur.

Kolon Metodu: Analitik uygulamalarda genellikle tercih edilen bu metotta uygun pH'daki numune çözelti reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından alıkonan iyonlar, küçük hacimde uygun bir reaktif ile elue edilir. Böylece

hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de zenginleştirilmesi sağlanmış olur. Ayrıca alıkonma oranı çalkalama metoduna göre daha yüksektir.

2.2.6.2. Eser elementlerin adsorpsiyonu

Gaz, sıvı veya herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül ya da iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de negatif işaretli olmasını yani ekzotermik olmasını gerektirmektedir (Sarıkaya,1997).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon ısısı da katı yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden ileri gelir. Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan Van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinir değildir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun yavaş olmasından dolayı, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal adsorpsiyon çok uygun değildir.

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir. Yapay katılar ise, aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplayıcı maddeler polar (silika jel, Amberlit XAD reçineleri, alümina, zeolitler) ve apolar (kömürler, plastikler, grafit, parafin) olabilir. Polar adsorplayıcılarda elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar adsorplayıcılarda daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayında etkilidir. Polar adsorbanlar doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkiler.

Adsorbanın bağıl yüzey alanı ve tanecik boyutu da ayırma tekniklerinde önemli ölçütlerdendir. Adsorbanın seçimliliği doğrudan yüzey alanı ile ilişkili değildir. Ancak, artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini arttırır. Adsorbanın tanecik boyutunun azalması ayırma gücünü arttırır.

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, 70 kadar metal ve yarımetalin eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanan nicel amaçlı spektroanalitik bir yöntemdir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. 1955 yılında Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır (Walsh, 1955). Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür (Welz, 1999; Alkemade ve Milatz, 1955). 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Grafit fırınlı atomic absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra da Massmann'in çalışmalarından sonra başlamıştır (Prichard ve diğ. 1996). Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranında kullanılabilmektedir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanılması kolay teknikler olarak bilinmektedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ametallerin analizi ve kalitatif analiz için uygun değildir. Ametallerin, hava bileşenlerinin (N_2,O_2) ışını absorpladığı vakum UV (<200 nm) bölgede rezonans absorbansı vermesi sebebiyle AAS ile analizleri yapılamamaktadır. Bu metodun her element için ayrı bir ışın kaynağına ihtiyaç duyması ve her seferinde enstrümantal koşulların ayarlanması gereksinimi sebebiyle kalitatif analiz yapılması laboratuarda bulunan lamba sayısıyla kısıtlı, zaman alıcı bir işlem haline gelmektedir. Diğer emisyon teknikleriyle karşılaştırıldığında bu AAS metodunun en önemli dezavantajıdır. Günümüzde, sürekli ışın kaynaklı AAS (CS

AAS) cihazı geliştirilmiştir. Böylece çok sayıda farklı ışık kaynaklarına ihtiyaç duyulmaksızın, çok hızlı ve seri olarak çoklu element analizi gerçekleştirilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı pek çok cihaza nazaran daha kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde μg/mL, grafit fırında ise ng/mL'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (Sürme, 2005).

3.1. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre hν enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_0 = h.\nu = h.c/\lambda \qquad \textbf{(3.1)}$$

E_i= Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o= Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h= Planck sabiti(6.62x10-27erg.s.)

ν= Absorplanan ışının frekansı

c= Işın hızı

λ= Absorplanan ışının dalgaboyu

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve

uyarılmamış atomik türlerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu etkinin büyüklüğü,

$$N_j / N_0 = P_j / P_0 \exp\left(-E_j / kT \right) \qquad \textbf{(3.2)}$$

şeklinde ifade edilen Boltzmann eşitliği ile verilir. Burada N_j ve N_0 sırasıyla uyarılmış haldeki ve temel haldeki atomların sayısı, k Boltzmann sabiti, T Kelvin olarak sıcaklık ve E_j ise uyarılmış hal ve temel hal arasındaki joule cinsinden enerji farkıdır. P_j ve P_0 büyüklükleri her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayısı ile belirlenen istatistiksel faktörlerdir.

Temel düzeyde ilk uyarılmış düzey arasındaki geçiş "rezonans geçiş" olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Duyarlılığı yüksek element atomları analizleri için, analitin rezonans hattı kullanılır. Çoğu metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 219,3 nm'den daha büyüktür. Ametaller için bu hat çoğunlukla UV bölgededir. Bu sebepten dolayı ise AAS yaygın olarak metallerin tayinlerinde kullanılabilmektedir. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (hat spektrumu) ibarettir.

Uyarılmış atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Atomik absorpsiyon spektrometresinde nicel analizin esası, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışıma şiddeti, Io, ortamdan çıkan ışıma şiddeti, I ise I_o/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorbans,

$$A = \log\left(I_0 / I \right) = a.b.c \qquad \textbf{(3.3)}$$

şeklinde formüle edilir (Sungur, 2006).

3.2. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Planck eşitliğine göre (3.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir (Skoog ve diğ., 1998).

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomic absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir (Akman, 1980):

1) Doğal hat genişlemesi

2) Doppler genişlemesi

3) Basınç genişlemesi

4) İnce yapı genişlemesi

3.2.1. Doğal hat genişlemesi

Doğal hat genişlemesi Heisenberg belirsizlik prensibinin bir sonucudur. Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1-E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ($\Delta E_1+\Delta E_2$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1.\Delta t_1 = h/2\pi \qquad \textbf{(3.4)}$$

$$\Delta E_1.\Delta t_1 = h/2\pi \qquad \textbf{(3.5)}$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

$$\Delta E = \left(1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2 \right).h/2\pi \qquad \textbf{(3.6)}$$

veya

$$\Delta \upsilon N = \left(1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2 \right).1/2\pi \qquad \textbf{(3.7)}$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta \upsilon N = \left(1 \diagup \Delta t_2 \right) . 1 \diagup 2\pi \qquad \textbf{(3.8)}$$

olur. Δt_2 10^{-8}-10^{-9} s olduğundan (2.9) eşitliğine göre E_1-E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesindedir ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür (Akman, 1980).

3.2.2. Doppler genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı absorplama yapan atomların ışın kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer hareket kaynağa doğru ise absorpsiyon frekansı azalır; aksi yöne ise artar. Kaynağa göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler ve bunların absorpsiyon hat genişliği başka bir genişletici etki yoksa tabii hat genişliği kadardır. Eğer bir gaz sistemi içindeki atomların hepsi gazın belirli bir yöndeki hareketi nedeniyle aynı yönde eşit hıza sahipse absorpsiyon hattının genişliği değişmez fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar. Buna karşılık atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorlarsa hat genişler fakat yeri değişmez; yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii frekans hattı etrafında simetrik olarak genişler.

3.2.3. Basınç genişlemesi

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

3.2.4. İnce yapı genişlemesi

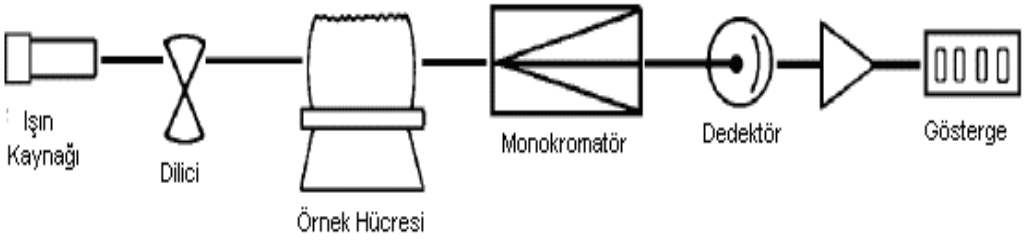
Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

Çekirdek spin momentiyle elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılır. İnce yapı yarılması 10^{-3}-1 cm^{-1} mertebesindedir.

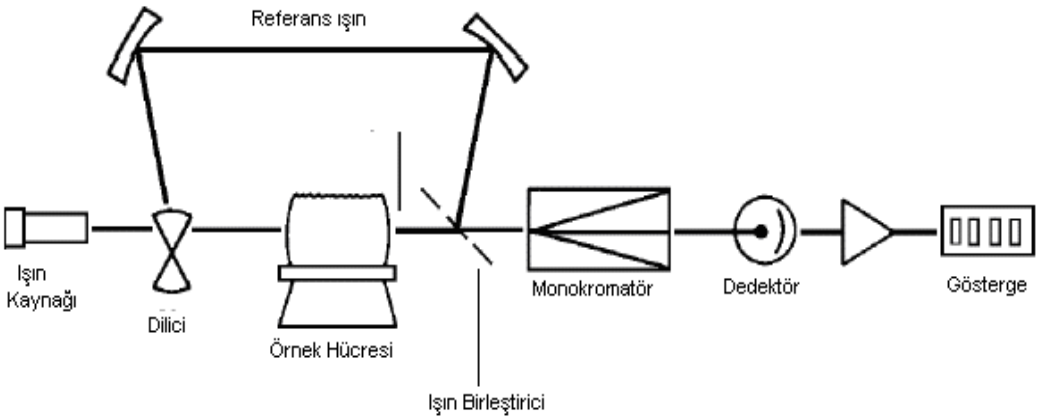
3.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. 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. Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir (Welz, 1999; Skoog, 1998). Şekil 3.1' de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.

a)



b)



Şekil 3.1 : (a) Tek ışın yollu (b) çift ışın yolluAAS cihazlarının şematik gösterimi.

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 (Gündüz, 1990; Kunç, 1994)

3.3.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması sebebiyle oldukça spesifiktir. AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonda tercih edilir. Çünkü bu çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri elde edilir ve genellikle eğimler küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Bu problem, daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir (Skoog ve diğ., 1998).

AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

3.3.2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en

önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlasma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Uzun yıllar örneğin atomlarına ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır (Welz, 1999; Lajunen, 1992). Atomlaştırıcıların en önemli kısımları nebulizer ve alev başlığıdır.

Nebulizer (Sisleştirici): Sıvı örneğin kılcal bir boru yardımıyla emilip küçük damlacıklar halinde verildiği kısımdır. Örnek burada oksitleyici gazla karışır. En uygun absorbans değerleri elde etmek için nebulizer'ın sıvı çekiş hızı ayarlanabilir, büyük absorbans değerleri elde ediliyorsa (organik çözücülerde olduğu gibi) çekiş hızı düşürülerek fazla numune harcanması önlenir.

Alev başlığı: Alevin etkisiyle atom buharlarının oluştuğu ve bunların ışın kaynağından gelen ışığı absorbe ettikleri yerdir. Yakıt gaz, alev başlığına düzgün bir şekilde akar ve yaprak şeklinde düzgün bir alev meydana gelir. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açamayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Yüksek absorbans değerleri elde etmek için alev başlığı ayarı da önemli bir faktördür. Bu nedenle alev başlığının optik yola göre konumunun çok iyi ayarlanması gerekir.

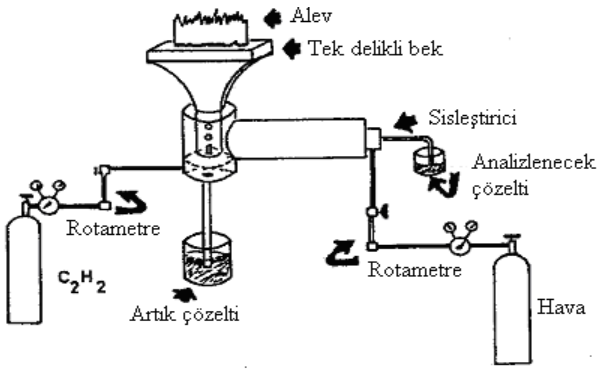
Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır:

3.3.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 3.2). Böylece zamanla değişmeyen bir sinyal elde edilir ve bu sinyalin yüksekliği çözeltinin derişimiyle orantılı olup çözelti emilip püskürtüldüğü sürece değişmez.

Numune çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman önce çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri), sıcaklığın etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya tepkimelere girerler. Taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve

numunedeki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO_2, C, H_2O, O_2, H_2, H, OH, NO, NO_2 gibi birçok yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir.



Şekil 3.2 : Genel bir alev atomlaştırıcı.

Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 3.3'te alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorbans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Ayrıca AAS'de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır. Çizelge 3.1'de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit(N_2O) asetilen(C_2H_2) alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha

kararlı elementler için kullanılabilir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri de önemlidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

AAS'de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

1) Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcılar

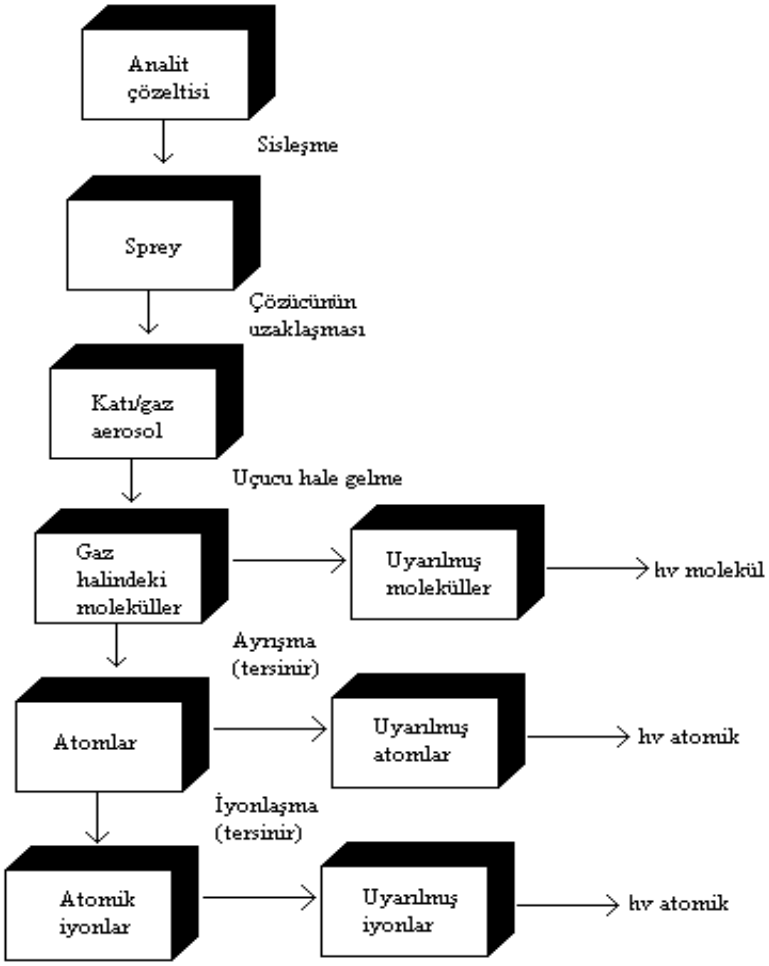
2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir (Şekil 3.4). Bu yakıcılar da alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Fakat, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı tanecikler emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olabilir.

Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS'de kullanılmaz.

Çizelge 3.1: AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları.

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

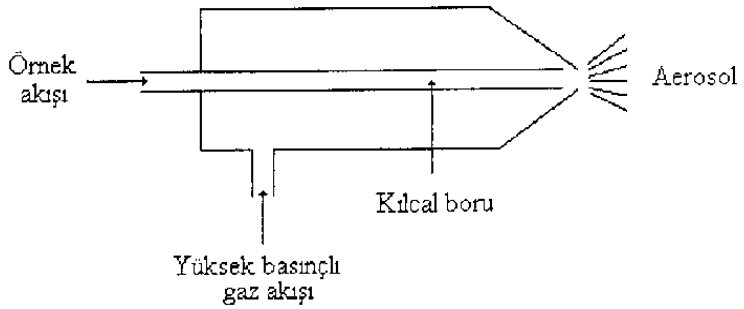


Şekil 3.3 : Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

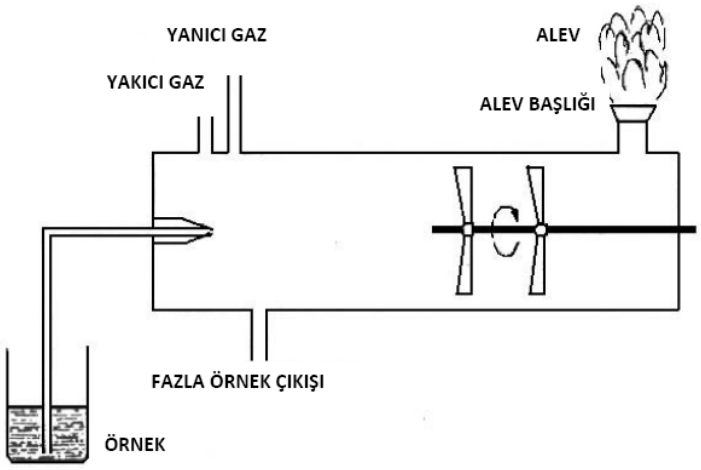
Ön-karıştırıcılı yakıcılarda ise (Şekil 3.5) numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır.

Ön-karıştırmasız yakıcılarda aleve daha fazla numune girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde

tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir (Baysal, 2005; Ege, 2005).



Şekil 3.4 : Ön-karıştırmasız yakıcı.

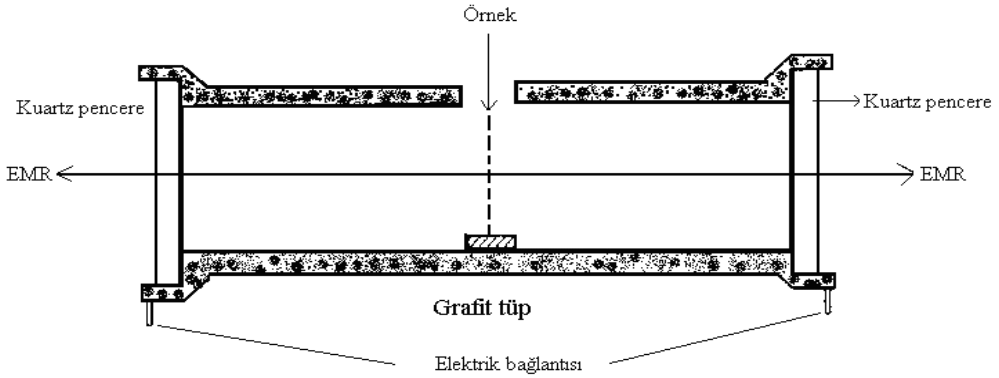


Şekil 3.5: Ön-karıştırmalı yakıcı.

3.3.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar (grafit fırınlar), gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 3.6'da grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içerisinden geçer. Bu fırınlar örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N_2 ile korunur.

Genellikle 10–50 µl arasındaki sıvı numune, numune verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır (Welz, 1999; Jackson, 1999).



Şekil 3.6 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

3.3.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir (Welz, 1999).

3.3.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen en kısa dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)'dir (Welz, 1999).

3.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

3.4.1. 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 absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Gündüz, 1997).

3.4.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğin bir ölçüsüdür. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı verir. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden, sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslar arası sertifikalı standart örnekler esas alınır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşırlar.

3.4.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikle elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Tekrarlanabilirlik, analitik işlemlerin farklı aşamaları için de istenebilir. Verilerin kesinliğinin belirtilmesinde birçok yöntem vardır. Bunlar ortalamadan sapma, ortalamadan bağıl sapma, aralık ve standart sapmadır.

3.4.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatiksel bir yöntem olan t-testi ile saptanabilir. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analiz edilebilen en küçük derişim olarak tanımlanır ve kör ile ard arda 10 ölçüm değerinin standart sapmasının 3 katına karşı gelen derişimdir.

3.4.5. Tayin sınırı (LOQ)

Kullanılan alet ile belirlenebilen minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S) verilir ancak çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının 5 veya 10 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

3.4.6. Dinamik aralık

Sinyal derişim ilişkisinin doğrusal davranışı, genel olarak yüksek derişimlerde değişir, duyarlık azalır ve çalışma grafiği eğri bir yapı kazanır. Çoğu yöntem için tayin sınırı ile eğrilmenin başladığı noktanın arası, çalışma aralığı veya dinamik aralık olarak tanımlanır. Dinamik aralığın çok geniş olması eser, minör ve major elementlerin çok elementli bir sistemde aynı anda tayin edilebileceklerini gösterir. Dar bir dinamik aralık ise türlü element derişimlerinin farklı oranlarda seyreltilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

3.5. Girişimler (Gündüz, 1990; Lajunen, 1992)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır.

3.5.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcılı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve numune ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca numuneden numuneye bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

3.5.1.1. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self-reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 µs yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

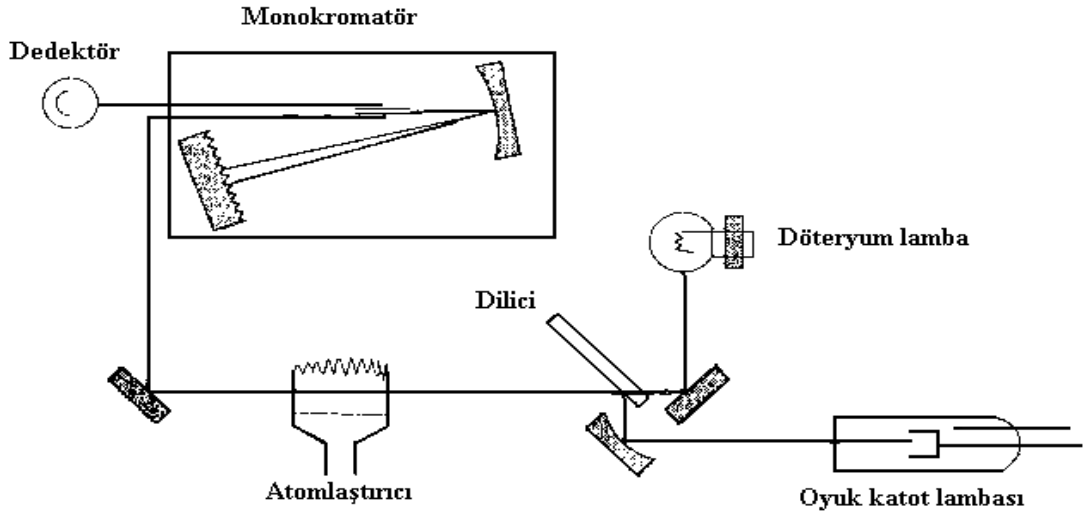
3.5.1.2. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışıma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2–0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla (oyuk katot lambası-OKL) ise elementin rezonans hattındaki toplam absorbans (atomik absorpsiyon+zemin değer) değeri ölçülür. İki lambadan elde edilen absorbans değerleri aletsel olarak çıkarılır.

Şekil 3.7'de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.

3.5.1.3. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına "Zeeman etkisi" denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.



Şekil 3.7: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.

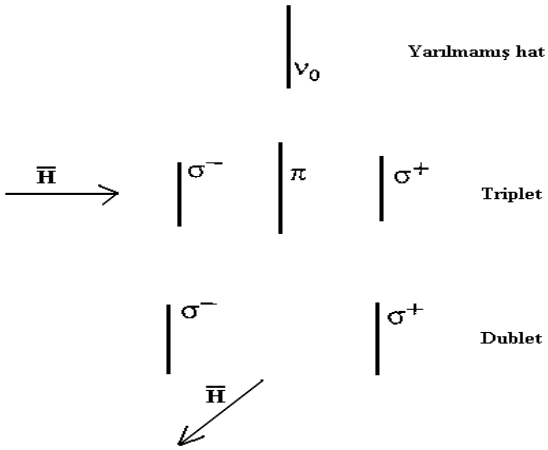
Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil 3.8). Merkez bileşen, π, manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir.

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. σ bileşenlerinin dalga boyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.

3.5.2. Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans

maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve aleve ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorbansının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler.



Şekil 3.8 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması.

Genel olarak spektral olmayan girişimler numune ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda numune ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için hem matriks bileşenlerinin hem de örneğin çözülmesi sonucu analatın hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğunun tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca referans çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir. Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilmektedir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Kurşun, bakır ve kadmiyum tayinleri VARIAN marka AA 280 FS model hava-asetilen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak kurşun, kadmiyum ve bakır oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Maksimum duyarlık elde etmek için hava-asetilen gazı akış hızı ve alev yüksekliği optimize edilmiştir. Dalga boyu, slit aralığı, lamba akımı gibi aletsel parametreler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Pb, Cd ve Cu lambaların kullanılan akım değerleri, dalga boyu ve slit aralığı.

Kullanılan Elementler	Kullanılan Lamba Akımı (mA)	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)
Pb	10,0	283,3	0,5
Cd	4,0	228,8	0,5
Cu	10,0	324,8	0,5

TiO_2, gümüş ile kaplı TiO_2 (TiO_2@Ag) ve altın ile kaplı TiO_2 (TiO_2@Au) nanopartiküllerinin boyut ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazı ile yapılmıştır. Nanopartiküllerin absorpsiyonu da Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

pH Metre: Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümlerinde WTW Series pH 340-A/SET2 marka pH metre kullanılmıştır.

Ultra Saf Su Cihazı: Deneylerde kullanılan ultra saf su TKA Smart2 Pure model saf su cihazından temin edilmiştir.

Santrifüj Cihazı: Santrifüj işlemleri Hettich Rotina 380 R model cihazda gerçekleştirilmiştir.

Analitik Terazi: Tartımlar 0,0001g duyarlıktaki Precisa XR 205SM-DR model analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Mikro pipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Eppendorf marka 20-200 µL, 10-1000 µL ve 500-5000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

Vorteks: Dekantasyon işleminden sonra elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın karıştırılması işleminde Vorteks-Genie 2 model vorteks cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo: Sorbent ve örnek çözelti karışımının pH ayarından sonra metallerin sorbente tutunması maksadı ile Bandelin marka Sonorex Type RK52H model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

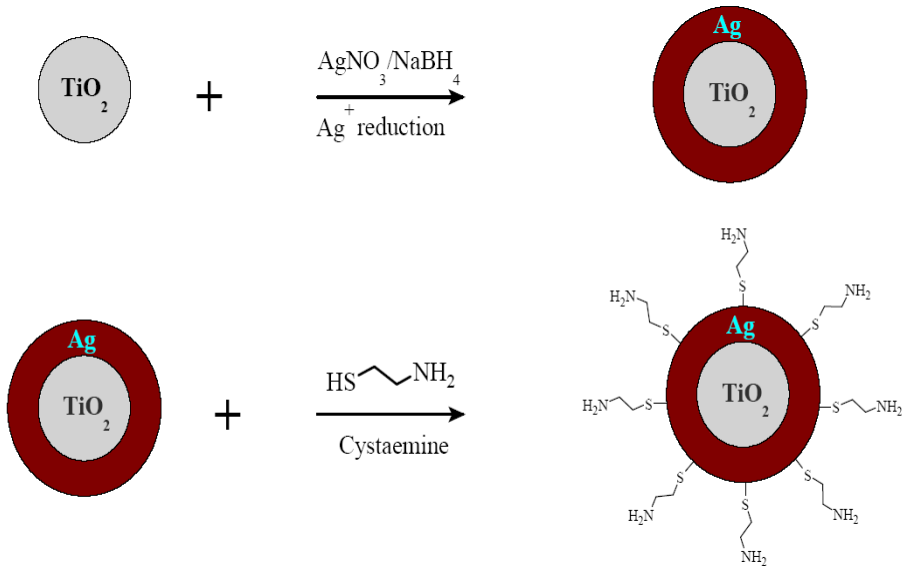
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kurşun, bakır ve kadmiyum tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg L^{-1} Pb, Cu ve Cd stok çözeltilerinden (SCP Science) deiyonize su ile seyreltilerek günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,01 mol L^{-1} NH_3 ve 0,01 mol L^{-1} HNO_3 çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Metal iyonlarının geri kazanımı için hidroklorik asit (Merck) ve nitrik asit (Merck) kullanılmıştır. Validasyon çalışmalarında kullanılan CRM-WW atık su sertifikalı referans maddesi High-Purity Standards (USA) firmasından temin edilmiştir. Sonuçlar, en az beş farklı analizin ortalaması şeklinde verilmiştir.

4.3. Sistamin ile Modifiye Edilmiş Nano Boyutta Altın ve Gümüş Kaplanmış TiO_2 Nanomalzemelerin Hazırlanışı

Metal iyonlarının tutunmasını sağlamak için modifiye edilmiş nanomalzemeler kullanılmıştır. Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta altın ve gümüş kaplanmış TiO_2 nanomalzemeler, literatürde denenmiş metotda bazı değişiklikler yapılarak hazırlanmıştır (Kamat, 2002). TiO_2@Ag nanopartikülleri, 0,012 M $AgNO_3$ çözeltisinin, 1g TiO_2 içeren 100 mL'lik süspansiyona atılıp hızlıca karıştırılması ile oluşmuştur. Çözeltinin Ag^+ iyonlarının TiO_2 üzerine adsorplanması için 15 dakika karıştırılmıştır. 5mL %1'lik sodyum borohidratın karışıma yavaş yavaş eklenmesi ile Ag^+ iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan nanopartiküller deiyonize su

ile üç kere yıkanmıştır. TiO_2@Ag nanopartiküllerinin sistamin ile modifiyesi için 5 mL sistamin hidroklorür (0,3 mmol) süspansiyona eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Böylece moleküllerin tiyol bağı ile (Ag-S) Ag yüzeyine tutunması sağlanmıştır. Şekil 4.1'de TiO_2@Ag nanopartiküllerinin oluşumu ve sistamin ile modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



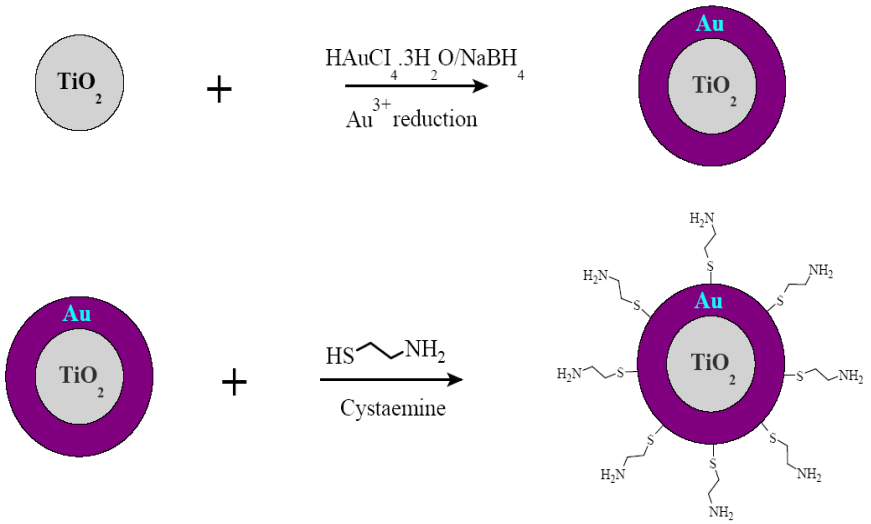
Şekil 4.1 : Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta gümüş kaplanmış TiO_2.

TiO_2@Au nanopartikülleri de aynı metot ile 0,005 M $HAuCl_4.3H_2O$ çözeltisinin, 1g TiO_2 içeren, 100 mL'lik süspansiyona atılıp hızlıca karıştırılması ile oluşmuştur. Çözelti Au^+ iyonlarının TiO_2 üzerine adsorplanması için 15 dakika karıştırılmıştır. 5mL %1'lik sodyum borohidratın karışıma yavaş yavaş eklenmesi ile Au^+ iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan nanopartiküller deiyonize su ile üç kere yıkanmıştır. TiO_2@Au nanopartiküllerinin sistamin ile modifiyesi için 5 mL sistamin hidroklorür (0,3 mmol) süspansiyona eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Böylece moleküllerin tiyol bağı ile (Au-S) Au yüzeyine tutunması sağlanmıştır. Şekil 4.2'de TiO_2@Au nanopartiküllerinin oluşumu ve sistamin ile modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

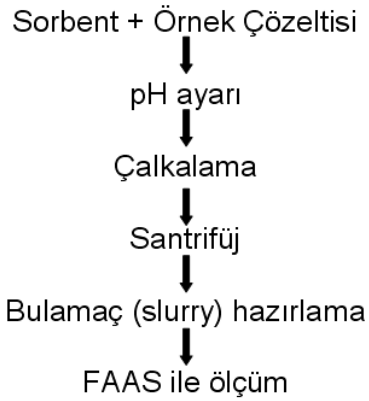
4.4.Deneyin Yapılışı

Yapılan çalışmada, ilk önce sorbentin katı kısmı (TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin) 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek çöktürülmüş ve aynı şartlarda distile su ile üç kere yıkanmıştır. Süpernatant kısmı dekantasyon ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 50 mL analit sorbent üzerine eklenmiştir. Tüplerin ağzı kapatılıp

çalkalandıktan sonra uygun pH ayarlaması yapılmıştır. Tüpler ultrasonik banyoda belirli bir süre tutulup, santrifüj yapılmıştır. Üst faz tekrar atılarak, uygun asit çözeltisi ile desorpsiyon işlemi yapılmış ve vorteks ile homojen bir hale gelen çözeltilerdeki metal derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Blank, standart ve örnekler için aynı prosedür uygulanmıştır. Modifiye nanomalzeme ile gerçekleştirilen ayırma, ön zenginleştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH'sı, sorbent miktarının etkisi, metal konsantrasyonunun etkisi, bulamaç hacmi, bulamaç çözelti çeşidinin etkisi, yabancı iyonların etkisi gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelenerek yöntem optimize edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra gözlenebilme sınırı belirlenip, yöntem sertifikalı standart referans madde üzerinde denenmiştir. Sonuçların uygun çıkması sonucunda da Marmara Denizi'nin farklı yerlerinden alınmış, gerçek deniz suyu örneklerinin ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.3'te gerçekleştirilen deneyin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 4.2 : Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta altın kaplanmış TiO_2.

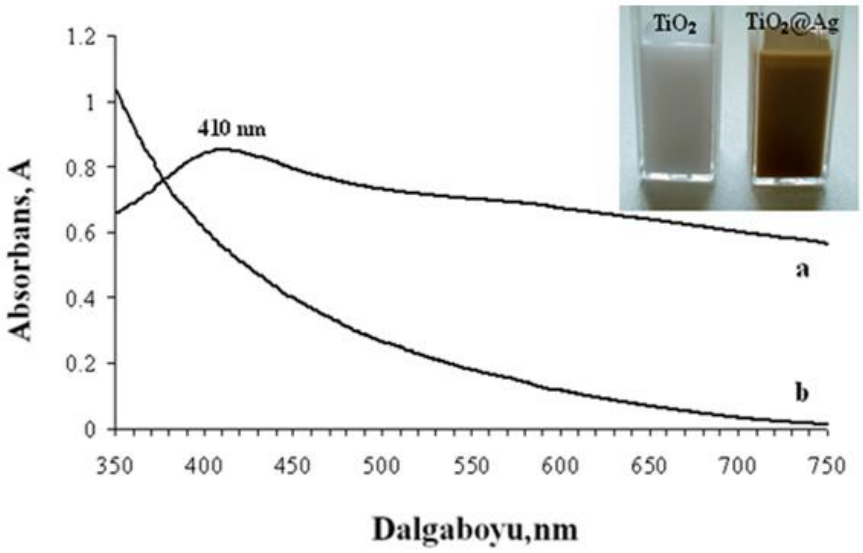


Şekil 4.3 : Eser element analizi için genel prosedür.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sistamin ile Modifiye Edilmiş TiO_2@Ag ve TiO_2@Au Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

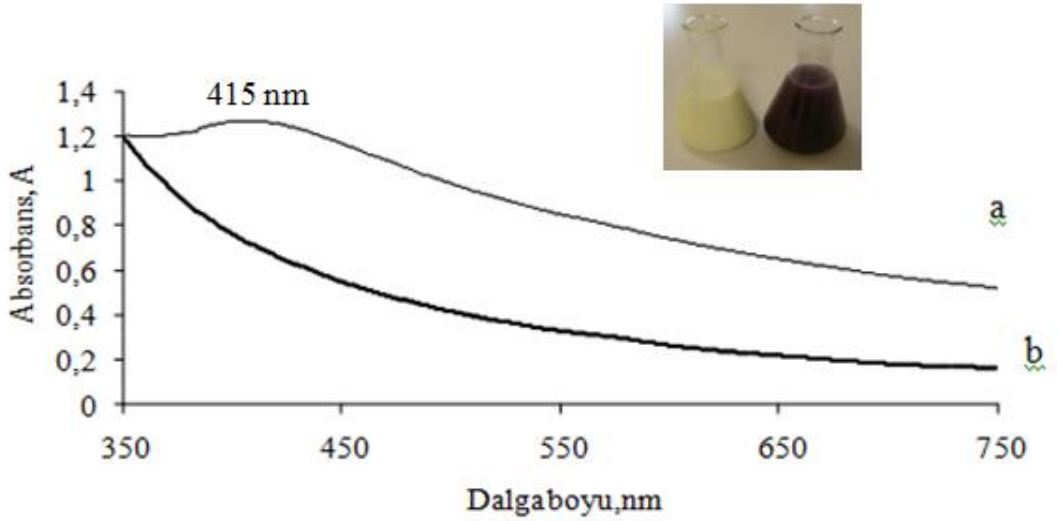
Metal nanopartiküllerin karakterizasyonu için genel olarak UV/VIS spektroskopisi kullanılmaktadır (Haiss, 2007). Şekil 5.1.'de TiO_2 ve TiO_2@Ag, Şekil 5.2'de TiO_2, ve TiO_2@Au nanopartiküllerinin absorpsiyon spektrumu verilmiştir.



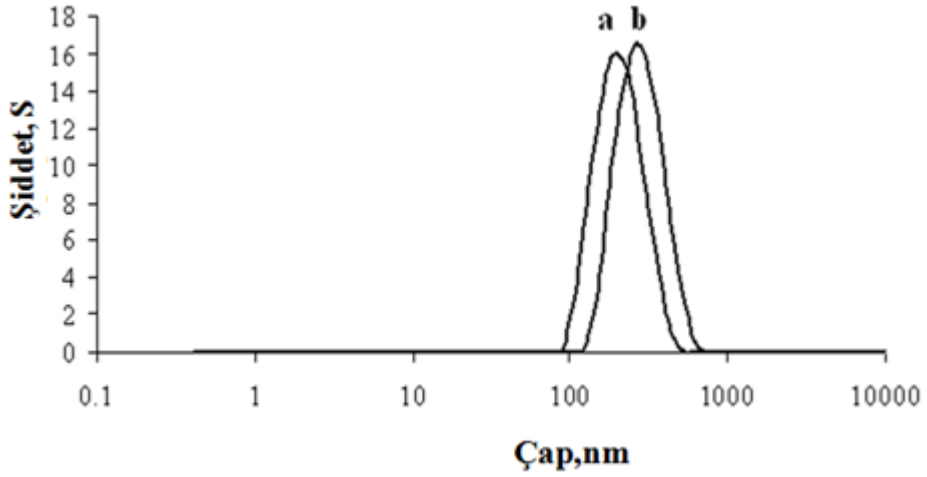
Şekil 5.1 : TiO_2@Ag (a) ve sadece TiO_2 (b) nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu (Ayrıca resimde renk değişimi de görülmektedir).

TiO_2 için belirli bir dalga boyunda absorpsiyon görünmezken, nanopartikül gümüş (Şekil 5.1) ve altın (Şekil 5.2) ile kaplandıktan sonra 410 nm ve 415 nm (sırasıyla gümüş ve altın için) civarında absorpsiyon görülmüştür. Ayrıca TiO_2'nin beyazdan kahverengiye dönüşmesi de gümüş ile kaplandığının, mora dönüşmesi ise altın ile kaplandığının bir göstergesidir. Dinamik ışık saçınımı nanopartiküllerin boylarının ölçülmesi için ve kolloidal süspansiyonlarda parçacıkların boyut dağılımlarının görülebilmesi için kullanılan bir tekniktir. Şekil 5.3'te TiO_2 (a) ve TiO_2@Ag (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları verilmiştir.

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi TiO_2@Ag nanopartikülleri ortalama boyutları, TiO_2'den daha büyüktür. Sadece TiO_2 parçacıklarının boyutu 200 nm iken TiO_2@Ag nanopartiküllerinin boyutu 260 nm'dir. Bu da TiO_2 üzerine gümüş kaplandığının bir göstergesidir. Şekil 5.4'te de TiO_2 (a) ve TiO_2@Au (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları verilmiştir.



Şekil 5.2 : TiO_2@Au (a) ve sadece TiO_2 (b) nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu (Ayrıca resimde renk değişimi de görülmektedir).

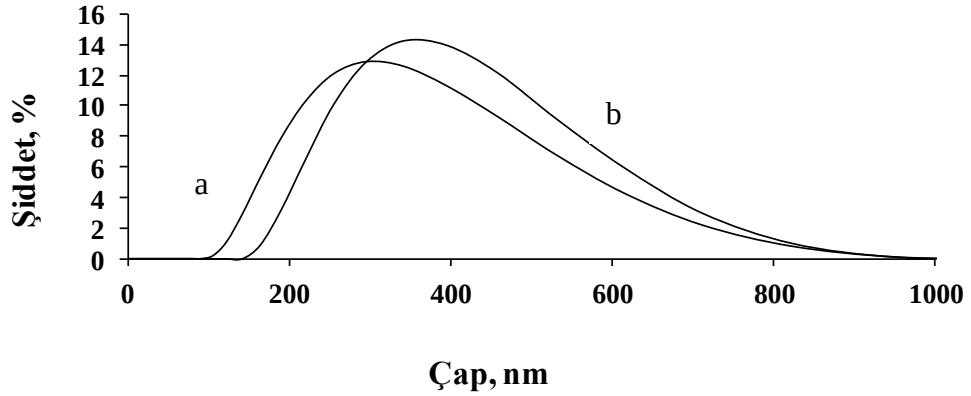


Şekil 5.3 : TiO_2 (a) ve TiO_2@Ag (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları.

Sadece TiO_2 parçacıklarının ortalama boyutu 300 nm iken TiO_2@Au nanopartiküllerinin ortalama boyutu 390 nm'dir. Bu da aynı şekilde TiO_2 üzerine altın kaplandığının bir göstergesidir.

Altın ve gümüş nanoyüzeylerin oligonükleotitler, sistamin ve 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) gibi kükürtlü bileşikler ile modifikasyonu

bilinmektedir (Ruan ve diğ., 2006, Israel ve diğ., 2001). Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi hazırlanan TiO_2@Ag ve TiO_2@Au nanopartikülleri tiyol bağı kurarak sistamin ile modifiye edilmiştir ve serbest kalan amin fonksiyonel grubu metal iyonların tutulması için kullanılmıştır.



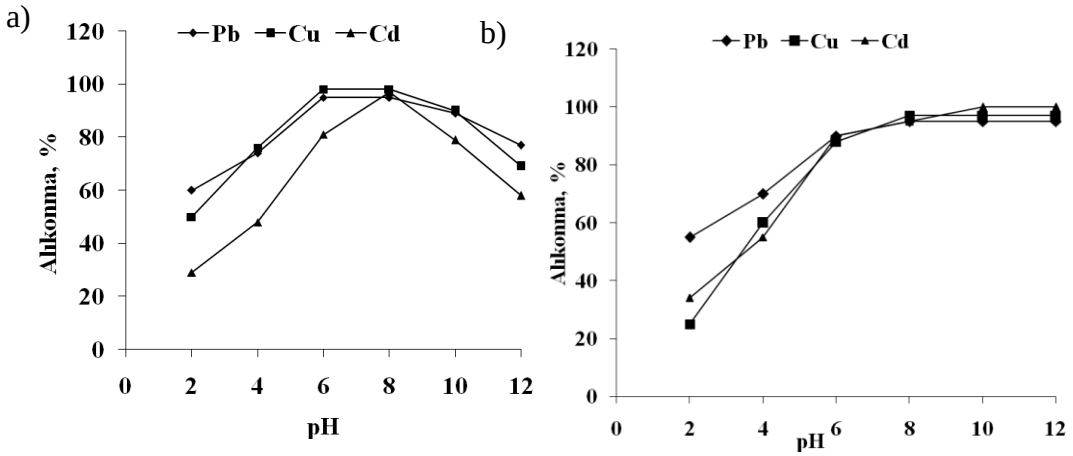
Şekil 5.4 : TiO_2 (a) ve TiO_2@Au (b) nanopartiküllerinin boyut dağılımları.

5.2. Deney Şartlarının Optimizasyonu

Bu teknikte öncelikle analiz edilecek olan metaller nanopartikül sorbent üzerinde tutturulmuş, daha sonra bulamaç (slurry) halinde FAAS ile tayin edilmiştir. Yüksek duyarlılık, kantitatif sonuç alabilmek ve homojen ve kararlı TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin bulamaçlar elde edebilmek için yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sorbentin metal tutma performansını değerlendirmek ve analiz edilecek metallerin alıkonmasına etkisi için pH, sorbent miktarı, karıştırma süresi, elüsyon çözeltisi ve yabancı iyon etkisi incelenmiştir. Bulamaç şartlarının optimizasyonu (homojen ve kararlı bir bulamaç elde edebilmek) için de bulamaç hacmi, bulamaç konsantrasyonu ve bulamaç çözelti çeşidi incelenmiştir. Deneysel parametrelerin TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin'in alıkoyma miktarına etkisini görebilmek için, model çözeltiler farklı deneysel koşullarda sorbent ile muamele edilmiş, analit yüklü sorbent çöktürülüp süpernetant kısmında kalan analit konsantrasyonu ölçülmüştür. Hazırlanan bulamaçların 15 dakika boyunca kararlı kalması, deney süresince yeterlidir. Eğer hazırlanan bulamaçlar daha uzun süre bekletilirse, aleve verilmeden önce vorteks ile homojen hale getirilmesi gerekmektedir.

5.2.1. Analitin sorbente tutunmasına pH'nın etkisi

Geliştirilen yöntemde, sorbent ve örnek karışımının, maksimum metal tuttuğu pH'nın belirlenmesi için hazırlanan çözeltiler ile pH taraması yapılmıştır. Deney tüpleri ultrasonik banyoda belirli bir süre tutulup santrifüj edildikten sonra üst faz atılarak, uygun asit çözeltisi ile desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda, çözeltilerdeki metal derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. pH taraması 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının sulu ortamdan, sorbente tutunmalarına pH etkisi, Şekil 5.5'te verilmiştir. Yapılan denemelerde pH 8 veya daha fazla iken alıkonma 100%'e yakın olduğundan (absorpsiyon gözlemlenmediğinden), metallerin tamamen sorbente bağlandığı anlaşılmaktadır. Bu işlem sonunda, süpernetant içinde kalan analit miktarı blank seviyelerindedir. Böylece en uygun çözelti pH'sının pH 8 olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar pH 8'de gerçekleştirilmiştir.



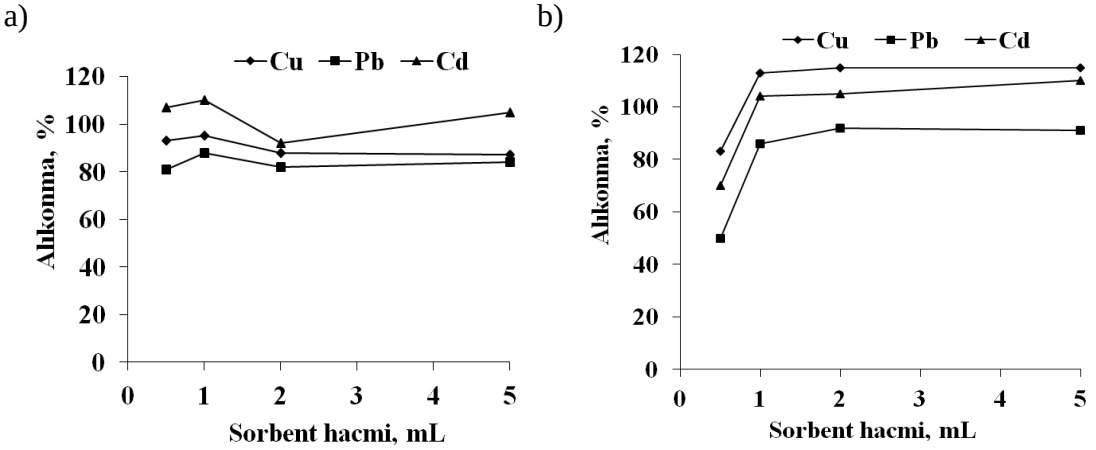
Şekil 5.5 : Sistamin ile modifiye edilmiş (a) altın kaplı TiO_2 (b) gümüş kaplı TiO_2 üzerine 1,0 mg/L Cu, Cd ve Pb adsorbsiyonun pH ile değişimi

5.2.2 Sorbent miktarının etkisi

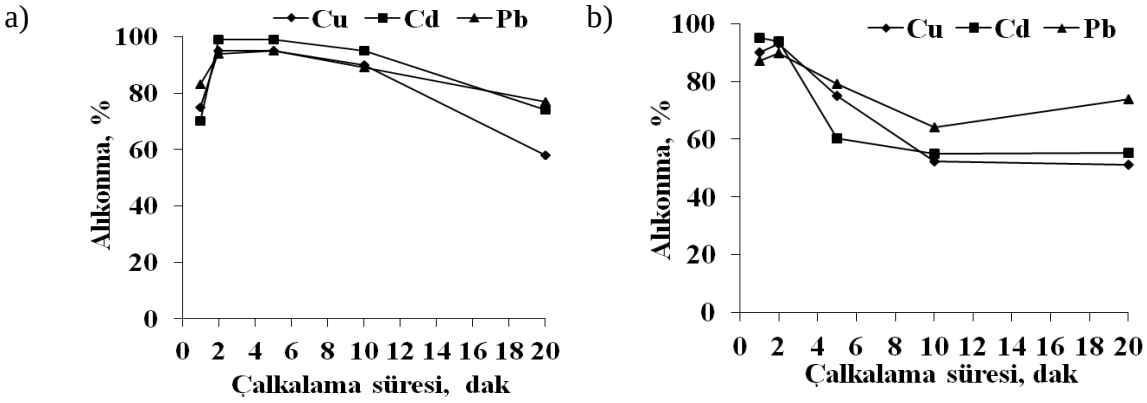
Metal tutunmasına sorbent miktarının etkisini incelemek maksadıyla bölüm 4.4'te anlatıldığı şekilde model çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlama esnasında eklenen sorbent miktarı (TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin) 1 mL'den başlanarak ve 5 mL'ye kadar devam edilmiştir. Metal iyonlarının tutunduğu sorbent miktarının, alıkonma yüzdelerine karşı grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir. Grafiklerdeki alıkonma yüzdeleri incelendiğinde, en uygun sorbent miktarının 3 mL olduğu görülmektedir.

5.2.3. Çalkalama süresinin etkisi

Çalkalama süresinin sorbent performansına ve alıkonmasına olan etkisini görebilmek için model çözeltiler yine bölüm 4.4'te anlatıldığı şekilde hazırlandıktan sonra, farklı zaman sürelerince (1-20 dakika) çalkalanmıştır. Şekil 5.7'de, 2 dakikadan daha uzun sürelerde analitlerin kantitatif ekstraksiyonun (>%95) sağlandığı görülmektedir. Analitlerin hızla sorbente bağlanması TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin sorbentlerinin önemli bir avantajdır. Çalkalama süresi 10 dakikayı geçerse alıkonması yine düşmektedir. Bunun sebebi olarak; uzun çalkalama sürelerinde, sistaminin yalnız başına ya da altın ve gümüş ile birlikte kabuktan ayrıldığı düşünülmektedir.



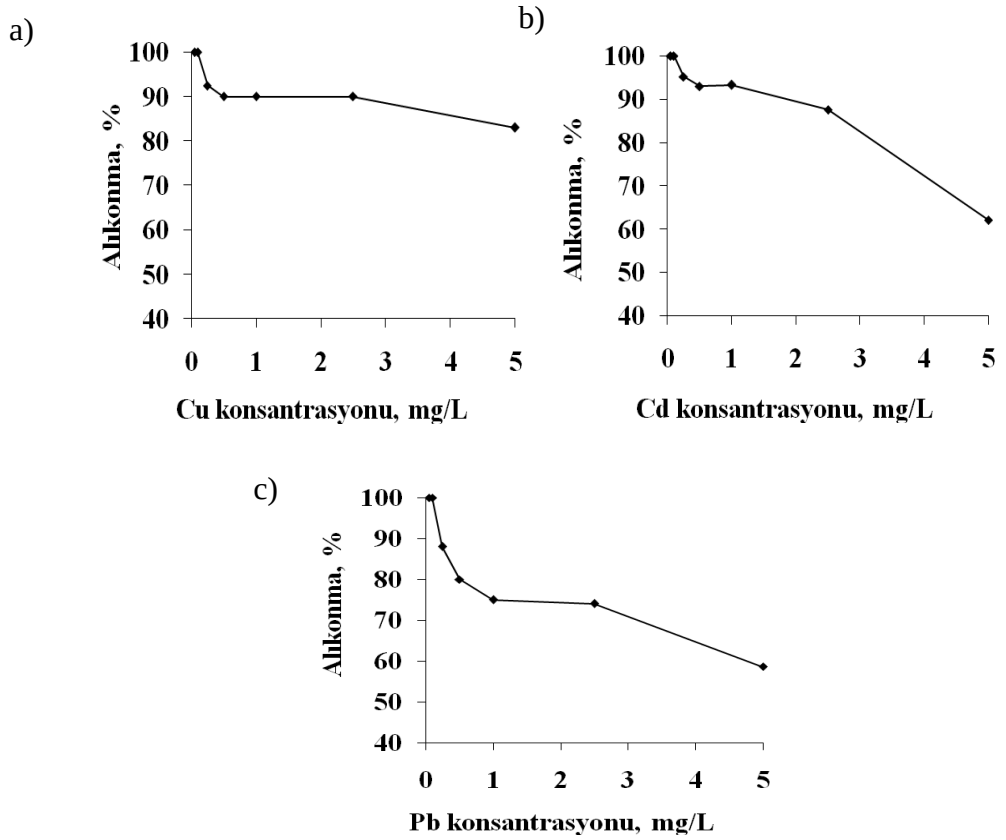
Şekil 5.6 : Sistamin ile modifiye edilmiş (a) gümüş kaplı TiO_2 (b) altın kaplı TiO_2 sorbent miktarlarının Cu, Cd ve Pb iyonlarının alıkonmaları üzerine etkisi (bulamaç hacmi: 15 mL; pH: 8; Tekrarlama sayısı: 3).



Şekil 5.7 : Çalkalama süresinin, pH 8'de sistamin ile modifiye edilmiş a) gümüş, b) altın kaplı TiO_2 üzerinde 1 ppm Cu, Cd ve Pb alıkonmasına etkisi.

5.2.4. Metal konsantrasyonunun etkisi

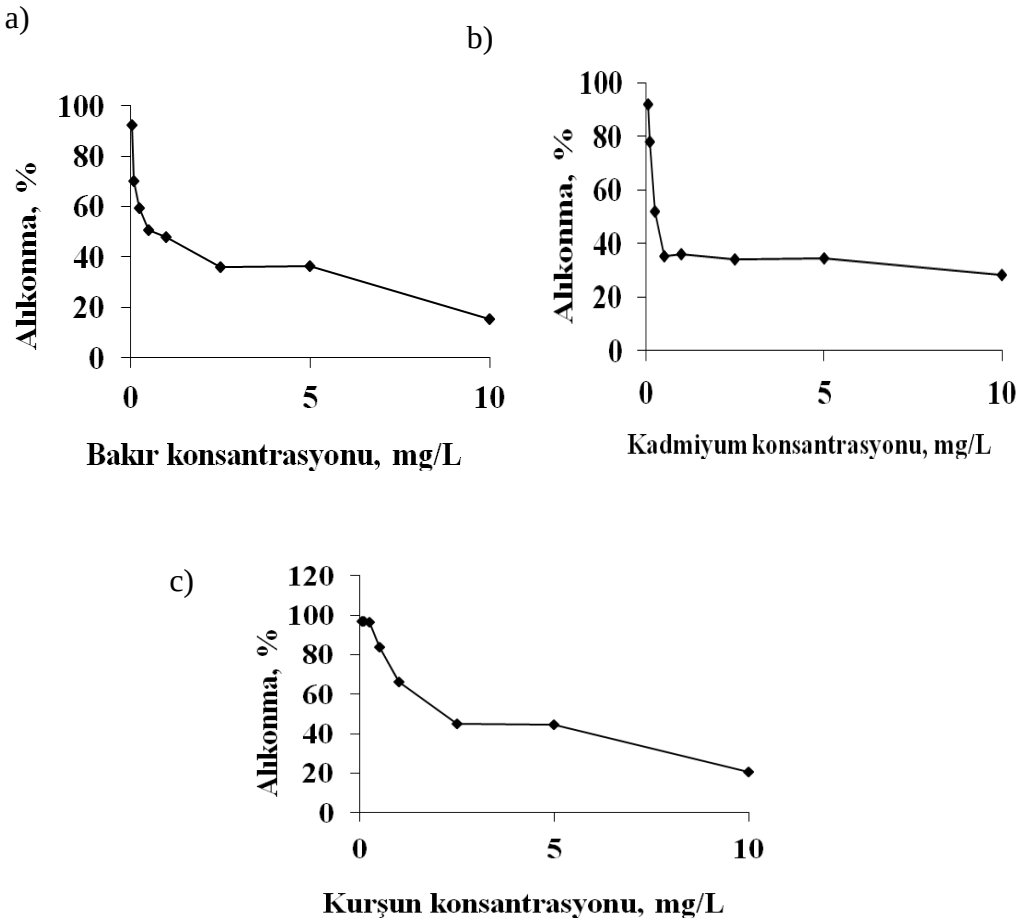
Uygulanan yöntemde, her bir metalin artan konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Bunun için artan hacimlerde ara stok içeren deney tüplerine bölüm 4.4'te anlatılan tüm safhalar uygulanarak AAS ile ölçüm alınmıştır. Metal iyon konsantrasyonlarının, alıkonma yüzdelerine karşı grafiği Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Grafiklerdeki alıkonma yüzdeleri incelendiğinde, en uygun konsantrasyonun 1 mg/L olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8 : Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta gümüş ile kaplanmış TiO_2'in farklı konsantrasyonlarda a) bakır, b) kadmiyum ve c) kurşun alıkoyma etkisi (sorbent miktarı: 2 mL, pH: 8).

5.2.5. Bulamaç hacminin etkisi

Bulamaç hacminin, metal iyonlarının sorbente tutunması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 15, 25, 40 ve 50 mL hacimlerinde geri kazanma çalışmaları bölüm 4.4'te anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. Bulamaç hacmi düştükçe daha yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilebilmektedir. Fakat çok düşük hacimlerde, bulamaç konsantrasyonu fazla olacağından aleve püskürtmek zor olabilir. Seyreltik bulamaç çözeltilerinde ise homojenliği sağlamak zor olacaktır.



Şekil 5.9 : Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta altın ile kaplanmış TiO_2'in farklı konsantrasyonlarda a) bakır, b) kadmiyum ve c) kurşun alıkoyma etkisi (sorbent miktarı: 2 mL, pH: 8).

Çizelge 5.1'de bulamaç hacminin alıkonma yüzdeleri üzerindeki etkisi görülebilmektedir. Deneyler sonucunda sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta gümüş kaplanmış TiO_2 için toplam bulamaç hacmi 40 mL ve sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta altın kaplanmış TiO_2 için toplam bulamaç hacmi 15 mL olarak belirlenmiştir. Eğer daha yüksek zenginleştirme faktörleri gerekli olursa her element daha düşük bulamaç hacmi ile çalışılabilir.

5.2.6. Bulamaçın kararlılığı

Bulamaç kararlılığı, optimize edilmiş koşullarda, düşük standart sapma ile alıkonma elde edilebilmektedir. Bu da sorbentin üç başarılı analiz süresince (kısa süreli kararlılık) homojen bir şekilde dağıldığını ve kararlı olarak kaldığını göstermektedir. Çözeltiler hazırlandıktan sonra, AAS ile tayinleri 30 dakikayı geçmemektedir. Yine de bulamaç çözeltilerinin bütün analiz süresince (uzun süreli kararlılık)

kararlılığından emin olabilmek için çözeltiler hazırlandıktan bir saat sonra tayinleri yapılmış ve sonuçların farklı olmadığı gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar, optimum koşullarda analiz süresince (kısa süreli ve bir saatlik uzun süreli) başka bir dispersanta gerek duyulmadan hazırlanan bulamaç çözeltilerinin analiz sonuna kadar homojen ve kararlı bir biçimde kaldığının göstergesidir. Bu, bulamaç tekniğinde, nanaoparçacıkların sağladığı bir avantaj olarak görülebilir.

Çizelge 5.1 : Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta gümüş ve altın kaplanmış TiO_2 için toplam bulamaç hacminin Cu, Cd ve Pb alıkonması üzerine etkisi (sorbent hacmi: 2 mL; pH: 8; Tekrarlama sayısı: 3).

Bulamaç hacmi, mL	**Alıkonma, %**					
	TiO_2@Ag-sistamin			TiO_2@Au-sistamin		
	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb
15	68	69	88	77	79	93
25	69	70	87	54	61	70
40	73	80	99	63	65	91
50	73	74	93	64	72	87

5.2.7. Bulamaç çözelti çeşidinin etkisi

Bulamaç çözelti çeşidi, parçacık büyüklüğü ve stabil çözelti elde etmek için kullanılan reaktifler (Triton x-100 v.b) bulamaç tekniğinde dikkat edilmesi geren parametrelerdir. Anlatılan teknikte parçacık büyüklüğü nano boyutta olduğu için herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Yüksek alıkonma ve kararlı bulamaç çözeltileri elde edebilmek için farklı çözeltiler ile örnekler hazırlanmıştır. Bulamaç çözelti çeşidinin, metal iyonlarının sorbente tutunması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla %0,1 ve % 1'lik HCl ve HNO_3 asit çözeltileri ile alıkonma çalışmaları bölüm 4.4'te anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.2'de bulamaç çözelti çeşitlerinin alıkonma yüzdeleri üzerindeki etkisi görülebilmektedir. Deneyler sonucunda iki analit için de %0,1 HCl bulamaç çözeltileri kullanılmaya karar verilmiştir.

Çizelge 5.2: Farklı bulamaç çözeltilerinin sistamin ile modifiye edilmiş altın ve gümüş kaplı TiO_2 alıkonmasına etkisi (örnek konsantrasyonu:1 mg/L; sorbent: 2 mL; bulamaç hacmi: 15 mL-40mL; pH: 8,0; Tekrarlama sayısı: 3).

Bulamaç çözelti çeşidi	TiO_2@Au-sistamin Alıkonma, %			TiO_2@Ag-sistamin Alıkonma, %		
	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb
Distile Su	59	64	81	85	74	100
%0,1 HCl	90	93	95	99	97	105
%1 HCl	89	89	110	95	88	86
%0,1 HNO_3	92	88	94	90	102	100
% 1 HNO_3	78	87	106	90	100	90

5.2.8. Yabancı iyonların etkisi

Yabancı iyonların, Cu, Pb, Cd eser elementlerinin alıkonmasına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla incelenen iyonlardan değişik miktarlarını içeren iki grup çözelti hazırlanarak deney tüplerine koyulmuştur. İlk grup çözeltide 0,15 g $NaNO_3$, 0,1 g KCl ve 0,1 g $CaCl_2$; ikinci grup çözeltide ise 0,1 g $MgCl_2$ ve 0,1g Na_2SO_4 tuzları 50 mL'lik tüplere konulup, üzerlerine 100 ppm Cu, Pb, Cd metal standartından 1000 µL'şer eklenip üzeri destile su ile tamamlanmış ve Bölüm 4.4'te anlatılan yöntem uygulanmıştır. Metal iyonlarının derişimleri alevli AAS ile ölçülmüştür. Çizelge 5.3'te çalışılan iyonların yüzde alıkonma değerleri verilmiştir. Elde edilen alıkonma değerleri %95-99 aralığındadır.

5.3. Analitik Özellikler ve Metod Validasyonu

Sistamin ile modifiye edilmiş ve nano boyutta altın ve gümüş kaplanmış TiO_2 sorbentleri için Cu, Pb ve Cd elementlerinin geliştirilen metoda göre gözlenebilme sınırı değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra CRM-WW sertifikalı atık su standart referans madde alınarak, numuneye Bölüm 4.4'te anlatılan yöntem uygulanmıştır. Yapılan beş analiz sonrası alınan ortalama değer ve sertifikalı maddenin analizi sonrası bulunan değer %95 güven aralığındadır. Sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Yabancı iyonların TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin'de Pb, Cu ve Cd alıkonması üzerine etkisi (örnek konsantrasyonu:1 mg/L; sorbent: 2 mL; bulamaç hacmi: 15 mL; pH: 8,0; Tekrarlama sayısı: 3).

İyonlar	Bileşikler	İyon Konsantrasyonu, mg L^{-1}	TiO_2@Ag-sistamin Alıkonma, %			TiO_2@Au-sistamin Alıkonma, %		
			Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu
Na^+	$NaNO_3$	400	95	96	99	100	95	100
	Na_2SO_4	1950	97	96	95	95	95	94
K^+	KCl	325	96	97	98	95	95	95
Mg^{2+}	$MgCl_2$	380	97	95	96	99	96	95
Ca^{2+}	$CaCl_2$	220	96	95	98	98	97	98
Cl^-	KCl	275	96	97	98	95	95	95
	$CaCl_2$	380	96	95	98	98	97	98
	$MgCl_2$	1120	97	95	96	99	96	95
NO_3^-	$NaNO_3$	1100	96	96	99	100	95	100
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	4050	97	96	95	95	95	94

Çizelge 5.4 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta altın veya gümüş kaplanmış TiO_2 sorbentleri için Cu, Pb ve Cd elementlerinin geliştirilen metoda göre LOD (3s) ve LOQ (10s) değerleri.

	TiO_2@Au-sistamin			TiO_2@Ag-sistamin		
	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)
LOD	0,62	0,32	1,26	0,37	0,38	1,06
LOQ	2,07	1,06	4,21	1,23	1,26	3,52

LOD ve LOQ değerleri uygun koşullar belirlendikten sonra hazırlanan bulamaç blank çözeltilerinin 10 tekrarın 3s ve 10s'dir.

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklere uygulanarak örneklerin metal derişimleri tayin edildi. Örnek olarak Marmara Denizi'nin beş farklı bölgesinden (Heybeliada, Burgazada ve Büyükada Su

Sporları'nın kıyılarından, Kınalı Ada Vapur iskelesi sağ ve sol taraflarından) alınan deniz suyu numunelerine Bölüm 4.4'te anlatılan yöntem uygulanmıştır. Uygulanan deneyin sonuçları Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : CRM-WW sertifikalı atık suda Pb, Cu ve Cd alıkonma değerleri (sorbent miktarı: 2 mL; bulamaç hacmi: 15 mL; pH: 8,0; Tekrarlama sayısı: 5, Zenginleştirme Faktörü: 5).

*Ortalama değerler %95 güven aralığı içerisindedir.

Analit	TiO_2@Ag-sistamin			
	Sertifika Değeri	Eklenen Miktar	Bulunan Miktar*	Alıkonma (%)
Pb (μg L^{-1})	25,0	-	24,2±0,7	96
		10,0	34,8±0,9	102
Cu (μg L^{-1})	25,0	-	26,1±1,9	104
		10,0	35,4±1,5	98
Cd (μg L^{-1})	25,0	-	23,1±7,8	92
		10,0	30,4±9,2	92

Çizelgelerden de görüldüğü gibi deniz sularına eklenen standart miktarının 90-105 % oranında alıkonmaları sağlanmıştır. Relatif standart sapma değeri %10'dan fazla değildir. Bu sonuçlar, deney koşullarının optimizasyonu sonrasında deniz suyu gibi karışık bir matrikste bile analit elementlerinin TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin nanopartikülleri üzerine tutunabildiğini ve FAAS ile başarılı bir şekilde tayin edilebildiğini göstermektedir.

Sıvı standartların ve bulamaç çözeltilerin aleve geliş hızı ve atomizasyon verimi farklı olduğu için standart ve örneklerde bulunan analitler arasındaki duyarlılık farkından dolayı bazı hatalar olabilmektedir. Bu yüzden, blank çözeltiler, standartlar ve örnekler aynı deneysel prosedürden geçtikten sonra bulamaç çözeltileri halinde aleve verilmektedir.

Nano boyuttaki parçacıklar herhangi bir uygulamaya gerek kalmadan bulamaç çözelti içerisinde homojen kalabilmekte ve bulamaç çözelti içerisindeki parçacıklar deney süresince çökmemektedir. Ayrıca, TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin

nanopartikülleri aleve kolayca püskürtülebildiğinden herhangi bir tıkanmaya sebep olmamaktadır. Bulamaç çözeltilerinin alevle tayininde bu çok önemli bir avantajdır.

Çizelge 5.6 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta gümüş kaplanmış TiO_2 ile ayırma/önzenginleştirme yaparak farklı yerlerden alınmış deniz sularında Cu, Pb ve Cd tayini.

Deniz Suyu Örnekleri	Eklenen	Cu ($\mu g\ L^{-1}$)		Pb ($\mu g\ L^{-1}$)		Cd ($\mu g\ L^{-1}$)	
		Bulunan	Geri Kazanım (%)	Bulunan	Geri Kazanım (%)	Bulunan	Geri Kazanım (%)
Heybeliada Su Sporları	0,0	9,8±1,1	-	8,4±0,9	-	<LOQ	-
	10,0	19,4±1,0	98	17,8±1,4	97	9,2±3,4	92
Burgazada Su Sporları	0,0	12,4±0,7	-	17,2±0,7	-	<LOQ	-
	10,0	23,1±0,9	103	28,3±0,6	104	9,8±2,7	98
Büyükada Su Sporları	0,0	10,3±0,5	-	<LOQ	-	<LOQ	-
	10,0	19,3±0,8	95	10,3±0,7	103	10,2±3,5	102
Kınalı Vapur İskelesi (Sağ)	0,0	28,9±2,1	-	9,3±0,8	-	<LOQ	-
	10,0	38,5±0,6	99	28,7±0,6	98	9.1±4,4	91
Kınalı Vapur İskelesi (Sol)	0,0	<LOQ	-	13,3±1,0	-	<LOQ	-
	10,0	9,5±0,7	95	22,6±1,1	97	9,1±0,1	91

Çizelge 5.7 : Sistamin ile modifiye edilmiş nano boyutta altın kaplanmış TiO_2 ile ayırma/önzenginleştirme yaparak farklı yerlerden alınmış deniz sularında Cu, Pb ve Cd tayini.

Deniz Suyu Örnekleri	Eklenen	Cu ($\mu g\ L^{-1}$)		Pb ($\mu g\ L^{-1}$)		Cd ($\mu g\ L^{-1}$)	
		Bulunan	Geri Kazanım (%)	Bulunan	Geri Kazanım (%)	Bulunan	Geri Kazanım (%)
Heybeliada Su Sporları	0,0	9,1±1,7	-	7,2 ±1,7	-	<LOQ	-
	10,0	19,9±1,0	104	16,5±1,4	96	8,9±5,4	89
Burgazada Su Sporları	0,0	11,1±1,7	-	16,3±2,7	-	<LOQ	-
	10,0	23,2±0,9	110	24,2±0,6	98	9,9±2,9	99
Büyükada Su Sporları	0,0	9,2±1,5	-	<LOQ	-	<LOQ	-
	10,0	20,7±0,8	108	9,8±1,8	98	10,3±3,7	103
Kınalı Vapur İskelesi (Sağ)	0,0	26,1±6,3	-	8,3±1,6	-	<LOQ	-
	10,0	38,6±0,6	107	16,1±0,6	88	10,4±3,2	104
Kınalı Vapur İskelesi (Sol)	0,0	<LOQ	-	11,7±2,1	-	<LOQ	-
	10,0	10,2±2,7	102	16,3±1,1	75	9,7±0,9	97

5.4. Tartışma

Bu çalışmada, deniz sularında eser düzeyde bulunan elementlerin (Cd, Pb ve Cu) tayini için katı faz ekstraksiyonu ve batch metodunu esas alan bir zenginleştirme yöntemi uygulandı. Metallerin ayrılması ve ön zenginleştirilmesi için modifiye edilmiş nanomalzemler ile yeni bir yöntem geliştirildi. Sistamin ile modifiye edilmiş, nano boyutta altın ve gümüş kaplanmış TiO_2 nanomalzemeler katı faz olarak kullanıldı. Batch metodu ile katı fazada toplanan analitler bulamaç tekniği kullanılarak AAS ile tayin edildi. Geliştirilen yöntem ile yapılan çalışmalarda ortamın pH'sı, sorbent miktarı, metal konsantrasyonu, bulamaç hacmi ve konsantrasyonu, alıkonma sırasında asit çeşidi ve konsantrasyonu araştırılması gereken parametrelerdir.

Başarılı bir ekstraksiyon işlemi için uygun pH belirlenmesi önemlidir. Pb, Cu ve Cd iyonlarının TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin nanopartiküllerine tutunmasında pH etkisi incelendiğinde kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH olarak pH 8 belirlenmiştir. Bu çözeltilere ilave edilen sorbent miktarı 2 mL; hazırlanan bulamaç hacmi TiO_2@Ag-sistamin için 40 mL ve TiO_2@Au-sistamin için 15 mL ve pH 8,0 olarak ayarlandı. Batch metodunda çalkalama süresi 2 dakika olarak seçildi. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı.

Ekstraksiyon verimine etki eden faktörlerden biri de sorbent miktarıdır. Sorbent miktarının yeterli olmadığı durumda metal iyonlarının tamamı sorbente tutunamayacağı için ekstraksiyon verimi düşer. Bu nedenden dolayı en uygun sorbent miktarının saptanması gerekir. Katı faz ekstraksiyonunda metal iyonlarının tutunduğu sorbent miktarının (TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistamin), çalışılan eser elementlerin geri kazanma verimlerine etkisini incelemek amacıyla 1-5 mL aralığında değişen miktarlarda sorbent eklenerek analiz gerçekleştirildi ve sorbent miktarının 3 mL olarak alınmasının uygun olacağına karar verildi.

Çalkalama sırasında eser elementlerin sorbent üzerine adsorbsiyonu tamamlanır. İncelenen eser elementlerin geri kazanılmasına, çalkalama süresinin etkisi incelendiğinde (1-20 dakika), 2 dakikalık süre içerisinde analitlerin kantitatif ekstraksiyonu %95'ten büyük olduğu görülmüştür. 10 dakikadan sonra ise analit iyonlarının bazılarında sistaminin yalnız başına ya da altın ve gümüş ile birlikte

kabuktan ayrıldığı için kayıplar görülmüştür. Bu sonuçlara göre kantitatif geri kazanmalar için 2 dakikalık çalkalama süresi yeterlidir. Bu süre ayrıca metallerin çok hızlı bir şekilde sorbente tutunduğunun yani TiO_2@Ag-sistamin ve TiO_2@Au-sistaminin bu çalışmalarda uygun birer sorbent olarak kullanılabileceğinin göstergesidir.

Bulamaç hacminin ve çözelti çeşidinin analit iyonlarının geri kazanma üzerindeki etkisini görmek amacıyla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (15, 25, 40 ve 50 mL) model çözeltilerde geri kazanma çalışmaları sonucunda TiO_2@Ag-sistamin için 40 mL, TiO_2@Au-sistamin için 15 mL uygun sorbent hacimleri olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bulamaç çözelti çeşidinin, metal iyonlarının sorbente tutunması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla %0,1 ve % 1'lik HCl ve HNO_3 asit çözeltileri ile alıkonma çalışmaları yapılmış ve iki analit için de %0,1 HCl bulamaç çözeltileri kullanılmaya karar verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Ön zenginleştirme işleminden sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilebilecek en düşük derişimler (LOQ) blank çözeltisinin standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı ise (LOD) 3 katı olarak verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla CRM-WW sertifikalı atık su standart referans maddedesinde eser elementlerin tayini yapıldı. Yapılan beş analiz sonrası alınan ortalama değer ve sertifikalı maddenin analizi sonrası bulunan değer %95 güven aralığındadır.

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodunun gerçek örneklere uygulanabilirliği Marmara Denizi'nin beş farklı yerinden alınmış deniz suyu örneklerine analit katkısı yapılarak incelenmiştir. Elde edilen geri kazanım değeri 90-105 % aralığındadır.

Sonuç olarak modifiye edilmiş nanomalzemelerin katı faz olarak kullanıldığı, batch metodunu ve bulamaç tekniğini içeren bu yöntemin uygulaması oldukça kolay ve hızlıdır. En önemli avantajı da elüsyon basamağının ve onun getirdiği yan etkilerin bulamaç metodu ile ortadan kaldırılmasıdır. Genel olarak bulamaç çalışmaları nebulizatörü tıkadığı için tercih edilmemektedir. Fakat bu çalışmada, sorbent olarak

nanopartiküller kullanıldığı için homojen ve kararlı bir bulamaç elde edilebilir ve nebulizaörün tıkanma riski minimuma indirilir.

KAYNAKLAR:

1. Afzali D, Mostafavi A, Beitollah H (2010) Application of organo-nanoclay as a solid sorbent for rhodium complex separation and preconcentration. Microchim Acta 171:97–102, doi: 10.1007/s00604-010-0405-2.
2. Akman, S. (1980) Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
3. Al-Asheh, S., Banat, F. (2000) Adsorption of copper ions onto tyre rubber, Adsorption Science and Technology, 18, 685–700.
4. Alkemade, C.T.J. ve Milatz, J.M.W. (1955) Double beam method of spectral selection with flames, Appl. Sci. Res. Sect. B, 4, 288-289.
5. Alves FL, Cadore S, Jardim WF, Arruda MAZ (2001) River sediment analysis by slurry sampling FAAS: determination of copper, zinc and lead. J Braz Chem Soc 12:799–803.
6. Araujo RGO, Dias FS, Macedo SM, dos Santos WNL, Ferreira SLC (2007) Metot development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry, Food Chemistry, 101 397-400.
7. Armağan, F. (2000) Kolonda Katı Faz Özütleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
8. Bakırcıoğlu Y, Seren G, Akman S. (2000) Concentration of cadmium, copper and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer. Spectrochim Acta B 55:1129-1133.
9. Battaloğlu R. (2007) Metbolizmanın vazgeçilmez gereksinimleri biyoelementler ve toksik özellikleri, Ankara Diş Hekimleri Odası Dergisi,1.sayı, 78-82.
10. Baysal A, Kahraman M, Akman S (2009) The Solid Phase Extraction of ead Using Silver Nanoparticles –Attached to Silica Gel Prior to its Determination by FAAS, Curr Anal Chem 5:352-357.
11. Baysal A, Tokman N, Akman S. (2008) The use of solid-phase extraction and direct injection of a copolymer sorbent as slurry into the graphite furnace prior to determination of cadmium by ETAAS. Environ Anal Chem 88:141–150.
12. Baysal A., Akman S., Çalışır F. (2008) A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex. J Hazard Mater 158:454-459.
13. Baysal, A. (2005) Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
14. Borba da Silva, J.B., Borges, D.L.G., da Veiga, M., Curtius, A.J., and Welz, B., (2003) Talanta, vol. 60, p. 977.

15. Cui Y, Chang X, Zhu X, Jiang N, Hu Z, Lian N (2007) Nanometer SiO_2 modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples. Microchem J 86:23-28.

16. DeAlmeida MD, Leandro KC, DaCosta CV, Santelli RE, DelaGuardia M (1997) Flow injection microwave-assisted dissolution of silicate rocks for magnesium determination by flame atomic absorption spectrometry. J Anal At Spectrom 12:1235–1238.

17. Ding Q, Liang P, Song F, Xiang A (2006) Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Phase Extraction Sorbent. Sep Sci Technol 41:2723-2732.

18. Divrikli Ü. (1997) İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi,Kayseri.

19. Dökmeci, İ. (1988) Toksikoloji, Nobel Tıp Kitapevi, İstanbul.

20. Dündar, Y., Aslan, R. (Mayıs 2005) Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri, Kocatepe Tıp Dergisi.

21. Ege, A. (2005) Denizsuyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

22. Ege, A. (2005) Denizsuyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin Al(OH)3 ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

23. Elçi L. (1983) Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginlestirildikten Sonra AAS ile Tayini'', Bilim Uzmanlıgı Tezi, Hacettepe Üni., Ankara.

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

25. Ezer, M., Laçin A. (2005) K. Maraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi, K.Maraş

26. Günduz S, Akman S, Kahraman M (2010) Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptoundecanoic acid modified TiO_2 core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption spectrometry. J Hazard Mater.

27. Gündüz T. (1997) Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara.

28. Gündüz, T. (1990) İnstrümental Analiz, s.317-332, Bilge Yayıncılık , Ankara.

29. Haiss W., Thanh N.T.K., Aveyard J., Fernig D.G. (2007) Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. Anal Chem 79:4215-4221.

30. İnce, H., Akman, S., Köklü, Ü. (1992) Sorption and Preconcentration of Copper and Cadmium on Silica Gel with 3-aminopropyltriethoxysilane, Fresenius J. Anal.Chem., 342, 560-562.

31. Israel, L.B., Kariuki, N. N., Han, L., Maye, M. M., Luo, J., Zhong, C. (2001) Electroactivity of Cu^{2+} at a thin film assembly of gold nanoparticles linked by

11-mercaptoundecanoic acid, Journal of Electroanalytical Chemistry, 517 / 1-2, 69-76.

32. Jackson, W.K. (1999) Electrothermal Atomization for Analytical atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.

33. Kaiser, H. (1973) Guiding concepts relating to trace analysis, Pure Appl. Chem., 34,35-61.

34. Kamat P.V., Flumiani M., Dawson A. (2002) Metal–metal and metal–semiconductor composite nanoclusters. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 202:269–279.

35. Kunç, S. (1994) Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No 12.

36. Lajunen, J.L.H.J. (1992) Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

37. Li, X.A., Zhou, D.M., Xu, J.J., Chen, H.Y. (2000) In-channel indirect amperometric dedection of heavy metal ions for electrophoresis on a poly(dimethylsiloxane) microchip, Talanta 71, p. 1130-1135.

38. Liang P, Yang L, Hu B, Jiang Z (2003) ICP-AES Detection of Ultratrace Aluminum(III) and Chromium(III) Ions with a Microcolumn Preconcentration System Using Dynamically Immobilized 8-Hydroxyquinoline on TiO2 Nanoparticles. Anal Sci 19:1167-1171, ids: 712WE.

39. Lui R, Liang P (2008) Determination of trace lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel. J Hazard Mater 152:166-171.

40. Mizuike, A. (1983) Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York.

41. Narin İ. (1996) Çesitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

42. Narin İ., Eser elementler önemleri ve analiz yöntemleri, Eczacılık fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Seminer notları.

43. Nukatsuka I, Seitoh H, Ozeki K. (2004) Solid phase extraction with slurry injection of the resin into FAAS for trace determination of thallium in mineral water. Microchim Acta 148:177-182.

44. Parham, H., Pourreza, N., Rahbar, N. (2009) Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials 163, p. 588.

45. Pereira ER, Berndt H, Arruda MAZ (2002) Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction. J Anal At Spectrom 17:1308–1315.

46. Pohl P. (2009) Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines Food Chemistry 114, p. 996.

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

48. Qıng Y, Hang Y, Wanjaul R, Jıang Z, Hu B (2003) Adsorption Behavior of Noble Metal Ions (Au, Ag, Pd) on Nanometer-size Titanium Dioxide with ICP-AES. Anal Sci 19:1417-1420, issn: 0910-6340.

49. Rowley, A.G., Husband, F.M., Cunningham, A.B., (1984) Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tire rubber, Water Research, 18, 981-984.

50. Ruan, C., Wang, W., Gu B., (2006) Surface-enhanced Raman scattering for perchlorate detection using cystamine-modified gold nanoparticles, Analytica Chimica Acta, 567,114-120.

51. Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E. (2009) Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, .Journal of Hazardous Materials 163, p. 861.

52. Sarıkaya, Y. (1997) Fizikokimya, Gazi Büro, Ankara.

53. Shkinev, V.M., Gomolitskii, V.K., Spivakov, B.Y. (1989) Determination of Trace Heavy Metals in Waters by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Liquid-Phase Polymer-Based Retention, Talanta, 36, 861-863.

54. Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998) Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadephia.

55. Soylak M. (1993) Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

56. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M. (1997) Determination of Trace Amounts of Cobalt in Natural Water Samples as 4-(2-Thiazolylazo)Recorcinol Complex after Adsorptive Preconcentration, Analytical Letters, 30, 623-631.

57. Suleiman JS, Hu B, Pu X, Huang C, Jiang Z (2007) Nanometer-sized zirconium dioxide microcolumn separation/preconcentration of trace metals and their determination by ICP-OES in environmental and biological samples. Microchim Acta 159:379–385.

58. Sungur Çay R., (2006) Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

59. Sürme Y. (2005) Sulu Ortamda Bulunan Kursun(II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

60. Tüzen M, Soylak M (2007a) Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. J Hazard Mater 147:219-225.

61. Tüzen, M., Çıtak, D., Mendil, D., Soylak, M. (2009) Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. Talanta 78, p. 52.

62. Url-1<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf.>, alındığı tarih 05.07.2010.

63. Vandecasteele, C., Block, C.B. (1997) Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, John Wiley and Sons, Chichester.

64. Walsh, A. (1955) Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta, 7, 108-117.

65. Welz, B. (1999) Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition, Wiley-Vch, Weinheim, p. 103.

66. Xingguang, S., Meijia, W., Yihua, Z., Hangi, Z., Qinhan, J. (2003) Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFASS, Talanta 59 p. 989–997.

67. Yavuz, O., Aksoy, A. (2006) Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu,F.Ü.Sağlık Bil. Dergisi, 20(3), 259–269.

68. Zhang Q, Minami H, Imoue S, Atsuya I. (2001) Preconcentration by coprecipitation of arsenic and tin in natural waters with a Ni-pyrrolidine dithiocarbamate complex and their direct determination by solid sampling atomic-absorption spectrometry. Fresenius J Anal Chem 370:860-864.

69. Zhang Q, Minami H, Inoue S, Atsuya I (1999) Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry. Anal Chim Acta 401:277–282.

70. Zheng H, Chang X, Lian N, Wang S, He Q, Lai S. (2005) Sulfanilamide-modified nanometer-sized TiO2 microcolumn for the enrichment of trace Cr(III) and Pb(II). Ann Chim-Rome 95:601-606.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Aslı Deniz SAATCI

Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA – 08.09.1986

Adres : Uçaksavar Sitesi Orkide Apartmanı No:11 Hisarüstü - SARIYER

Lisans Üniversite : Kimya Bölümü / Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi :

- Baysal A., Saatcı A. D., Kahraman M., Akman S., (2011) FAAS slurry analysis of lead and copper ions preconcentrated on titanium dioxide nanoparticles coated with a silver shell and modified with cysteamine. Microchim Acta 173:495-502.

- Çulha M., Altunbek M., Keskin S., Saatcı A. D., (2011) Manipulation of silver nanoparticles in a droplet for label-free detection of biological molecules using surface-enhanced Raman scattering. Proc. SPIE Vol. 7911.